This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

„Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge"

Postverlagsort Dresden

BAND 104 AUGUST/SEPTEMBER 1943 HEFT 2/3

UNIVERSITY OF HAWAII
FEB 9 1944
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING (MÜNCHEN) G. F. HÜTTIG (PRAG) E. MANEGOLD (DRESDEN) F. H. MÜLLER (LEIPZIG) W. SCHEELE (CELLE) G. SCHEIBE (MÜNCHEN)

herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON P. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Ostwald, Wolfgang (Leipzig), Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge. Zur Einführung 137

Mittasch, A. (Heidelberg), Aus der Entwicklungsgeschichte der Carbonylmetalle (mit 3 Abb.) 139

Skaupy, Franz (Berlin-Lichterfelde), Die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik (mit 1 Abb.) 142

Sauerwald, Franz (Berlin/Bitterfeld), Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen (mit 21 Abb.) 144

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, Gustav F. (Prag), Zur Systematik der Aggregatzustände (mit 1 Abb.) 161

Straubel, Rudolf (Jena), Zur Geometrie der Kugelpackungen, I. (mit 20 Abb.) 167

Aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik an der Königlich Dänischen Technischen Hochschule, Kopenhagen.

Andreasen, A. H. M., K. Skeel-Christensen und **B. Kjaer** (Kopenhagen, Dänemark), Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen (mit 12 Abb.) 181

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, Gustav F. (Prag), Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → AB starr. IV. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind 2. Teil (mit 6 Abb.) 189

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Chalmers Tekniska Hochschule, Göteborg (Schweden).

Hedvall, J. A., und **A. Lundberg** (Göteborg, Schweden), Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben (mit 6 Abb.) 198

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Sedlatschek, Karl (Prag), Das katalytische Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes (mit 3 Abb.) 203

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC. ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Kieffer, R., und **W. Hotop** (Reutte, Tirol), Vergleich der Eigenschaften von gesinterten und geschmolzenen Metallen und Metallegierungen (mit 8 Abb.) 208

Aus dem Laboratorium für bauwissenschaftliche Technologie der Technischen Hochschule zu Berlin und dem Laboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterf.-Ost.

Endell, K., und **M. v. Ardenne** (Berlin-Lichterfelde-Ost), Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop (mit 8 Abb.) 223

Holm, R. (Berlin-Siemensstadt), Aus der Physik der Sintermetallkontakte 231

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. und des Widiabetriebes der Friedr. Krupp AG.

Dawihl, W., und **J. Hinnüber** (Berlin), Über den Aufbau der Hartmetallegierungen (mit 4 Abb.) 233

Eisenkolb, Fritz (Thale, Harz), Über die Verwendbarkeit von Walzzunder für metallkeramische Zwecke (mit 3 Abb.) 236

Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.

Prausnitz, Paul H. (Jena), Über poröses Glas (mit 7 Abb. auf 1 doppelseit. Tafel) 246

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Sedlatschek, K. (Prag), Pulvermetallurgie. Neueste Fortschritte und Ziele. — Bericht über eine Tagung am Massachusetts Institute of Technology im Sommer 1940 . . . 254

Referate:

I. Grenzschichtforschung 255
II. Film- und Fadenforschung 255
III. Kolloidforschung 255
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 257
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 258
VI. Biochemie und Medizin. 258
VII. Technische Kolloidforschung 259

Bücherbesprechungen:

Skaupy, Fr., und Erna Hoffmann, Metallkeramik . . 262
Kieffer, R., und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe 263
Schmidt, A., Die industrielle Chemie und ihre Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau. Nach 25 Vorlesungen an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a. M., 2. Auflage 263
Reich, H., und R. v. Zwerger, Taschenbuch der angewandten Geophysik 263
Nylén, P., und Nils Wigren, Einführung in die Stöchiometrie. 2., vermehrte Auflage 264
Wagner, H., Taschenbuch des chemischen Bautenschutzes. Mit 2 Beiträgen von A. Winkler. 2. Auflage 264

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, IV.

Dobrowsky, A., Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, II. und III.

Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, II.

v. Stackelberg, M., und H. Schütz, Die quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse.

Ruska, E., Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und ihre Veränderung mit der optischen Einstellung.

Ragoss, A., U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß.

Teodorescu, C. C., Über die Quellen des Zementmörtels.

Würstlin, F., Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid.

Meyer, K. A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1941/1942. (Staub, Rauch, Nebel.)

Koch, K. M., Der Zwischenzustand normal—supraleitend.

Verstraete, E. O. K., und Inge Grassmann, Über die Diffusionskonstante und die Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin).

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XV. und XVI.

Müller, F. H., Eine einfache Schnellbestimmungsmethode der maximalen Wasseraufnahme von Stoffen, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben.

Münster, A., Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen.

Haller, R., Beiträge zur Aufklärung von Färbevorgängen.

Tiselius, A., Studien über Adsorptionsanalyse, I.

Liesegang, R. Ed., Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, II.

Broser, W., K. Goldstein und H. E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, I. Chemische Konstitution, zwischenmolekularer Bindungszustand und Kolloidstruktur.

(Fortsetzung auf Umschlagseite III)

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des Beirates entgegengenommen: Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden A 24, Langemarckstr. 66b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

„Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge“
KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
104. Band August/September 1943 Heft 2/3

Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge.

Zur Einführung.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

Pulver sind disperse Systeme von der allgemeinen Zusammensetzung $f + g$. Bei kleiner Konzentration des dispersen Anteils und viel gasförmigem Dispersionsmittel sprechen wir von Stauben, Rauchen, allgemein Aerosolen. Gegenüber diesen im ganzen gasförmigen dispersen Systemen sind Pulver gekennzeichnet durch eine sehr große räumliche Konzentration des dispersen Anteils in wenig gasförmigem Dispersionsmittel. Pulver zeigen charakteristische physikalische Übergangserscheinungen zwischen dem Verhalten fester und flüssiger Körper; sie sind typische Metastasen $f \rightarrow fl$, wie kürzlich näher ausgeführt wurde[1]). Pulver zeigen aber auch in bezug auf ihre chemischen Reaktionen zahlreiche Besonderheiten, die im Rahmen des allgemeineren Forschungsgebietes „Reaktionen fester Körper“ in den letzten Jahrzehnten bekanntlich Gegenstand vielfacher Untersuchungen waren. Die große praktische und technische Rolle pulverförmiger Systeme etwa in der Bodenkunde, in der Bauphysik und Bauchemie, z. B. in der Zement- und keramischen Industrie, in den mannigfaltigen Industrien zur Herstellung streufähiger oder zerstäubbarer Stoffe (Düngemittel, Pflanzenschutzmittel, Füllstoffe), bei der Herstellung von Erz- und Kohlenpulver, der Herstellung anorganischer Farbstoffe, in der Pharmazie (Streu-, Gleit- und Haftpuder), in der Nahrungsmittelindustrie (Müllerei) usw., sei nur durch diese Stichworte angedeutet.

Typische u. a. wirklich trockene Pulver haben noch ein weiteres allgemeineres stereometrisches Kennzeichen: ihre Teilchen sind selbständig, das Dispersoid ist inkohärent. Zwar berühren sich die Teilchen je nach ihrer korpuskularen, fibrillaren oder laminaren Gestalt mit Haftpunkten, Haftlinien oder Haftflächen, wobei alle drei Berührungsarten in ein und demselben System auftreten können. Desgleichen können bei diesen Berührungen merkliche Anziehungskräfte wirksam werden. Indessen bestehen bei typischen Pulvern keine festen oder flüssigen materiellen Brücken zwischen den Teilchen, nur gasförmige. Es genügen daher meist sehr kleine Schubspannungen, um ein Pulvervolum zu deformieren. Typische Pulver stäuben oder fließen.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 28 (1942).

Solche typische, inkohärente Pulver können nun Zustandsänderungen erfahren, welche diese Systeme aus dem inkohärenten in einen kohärenten Zustand überführen, wobei die allgemeine Zusammensetzung $f + g$ erhalten bleibt. Dagegen verschwindet der stereometrische Unterschied zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel. Es entstehen zwei kohärente oder zusammenhängende Stasen, wie dies dem Kolloidchemiker bei vielen Gelen z. B. beim Kieselsäuregel seit langem bekannt ist[2]). Man spricht von porodinen, gegebenenfalls auch von spongoiden und retikularen Systemen[3]), im Hinblick sowohl auf ihre Genese aus korpuskularen, laminaren und fibrillaren Strukturelementen als auch im Hinblick auf die stereometrischen Besonderheiten im fertigen Bau dieser Systeme.

Experimentell können diese Zustandsänderungen herbeigeführt werden durch Anwendung von Druck, höherer Temperatur, von elektrischem Strom und Kombination dieser Behandlungsweisen, durch Einleitung physikalisch-chemischer aber auch rein chemischer Reaktionen, gegebenenfalls durch Zusatz vermittelnder Bestandteile und durch Wahl geeigneter Gase, durch Zusatz oder Erzeugung kleiner Mengen flüssiger Stasen usw. Man pflegt im Schrifttum zu unterscheiden einerseits zwischen Umwandlungsvorgängen, bei denen die Starrheit der Teilchen erhalten bleibt, und bei denen nur physikalisch-chemische Gitterprozesse in der Teilchenoberfläche zur Kohärenz führen: Fritten. Andererseits zwischen solchen Vorgängen, bei denen kleine Mengen flüssiger Bestandteile während des Prozesses auftreten und die Brückenbildung bewirken: Sintern. Unbeschadet der Frage nach der strengen Durchführbarkeit dieser Unterscheidung entstehen in beiden Fällen aus den beweglichen inkohärenten Pulverdispersoiden starre kohärente Fritten- oder Sinterdispersoide, die erst bei erheblichen Schubspannungen deformiert werden.

Einen besonders interessanten reversiblen Wechsel zwischen Kohärenz und Inkohärenz zeigen die Metall- und Kohlepulver, welche für

[2]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 266 (1931). In neuerer Zeit hat bekanntlich A. Frey-Wyssling diesen Dispersoidtypus besonders hervorgehoben: siehe z. B. Kolloid-Z. **85**, 148 (1938).

[3]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **85**, 158 (1938).

Kohärer, Fritter und insbesondere für das auch heute noch unentbehrliche Kohlenmikrophon verwendet werden. Im letzteren Apparat werden die im ruhenden Pulver vorhandenen „mechanischen Bindungen zwischen den Kohleteilchen durch die Schallerregung gestört, stellen sich aber beim Aufhören der Erregung von selbst wieder ein“[4]). Es handelt sich hier freilich nur um Kohärenz für elektrische Energie, also um Auftreten und reversibles Unterbrechen von Kontakten. Beim Kohlenmikrophon erfolgt die Wiederherstellung der Kohärenz automatisch, beim Kohärer durch Anwendung geringer mechanischer Kräfte wie Klopfen usw.

Die uns hier vorwiegend interessierenden porodinen kohärenten Pulverdispersoide besitzen je nach den Herstellungsbedingungen sehr verschiedene Porenvolumina, Permeabilitäten, Dichten usw. Es ist möglich, durch große Drucke usw. Pulverpreßkörper herzustellen von fast derselben Dichte wie Schmelzkörper aus gleichem Material. Sehr bemerkenswert ist aber, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften solcher Pulverdispersoide ganz wesentlich abweichen können von den Eigenschaften massiver Systeme gleicher Zusammensetzung, die aus dem Schmelzfluß erzeugt sind. So kann beispielsweise die Härte eines Pulverpreßkörpers erheblich größer sein als diejenige des analogen Schmelzkörpers. Diese und andere Erkenntnisse haben u. a. zu den technisch sehr wichtigen Forschungsgebieten geführt, die heute unter dem Namen „Metallkeramik“ oder „Pulvermetallurgie“ bekannt geworden sind.

Das vorliegende Heft bringt über die Entstehung und die zum Teil erstaunlichen Eigenschaften dieser metallischen kohärenten Pulverdispersoide aus der Feder der Pioniere auf diesem Forschungsgebiet Überblicke von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Aber auch die Herstellung vieler keramischer Produkte (Filtersteine, -platten, -kerzen usw.), desgleichen diejenige der Glas- und Kunststoff-Filter beruhen auf diesem Grundvorgang der Umwandlung eines inkohärenten in ein kohärentes Pulverdispersoid.

Bei den bisher betrachteten Zustandsänderungen von Pulverdispersoiden bleibt die Zusammensetzung $f + g$ erhalten. Es gibt nun weitere wichtige Umwandlungen solcher kohärenter Pulverdispersoide, bei denen durch Verdrängung des gasförmigen Anteils zunächst durch eine flüssige Stase das System $f + g$ in ein solches von der Zusammensetzung $f + fl$ überführt wird. Durch Aufnahme steigender Mengen von Flüssigkeit unter gleichzeitiger Verdrängung von Luft kann ein zunächst inkohärentes Pulver alle möglichen Metastasen $f \rightarrow fl$, mit anderen Worten alle Übergangszustände zwischen Systemen sehr verschiedener Deformierbarkeit bis zum fließenden Schlamm zeigen, wobei bei mittleren Flüssigkeitsgehalten ein Maximum des Anlaßwertes der Schubspannung aufzutreten pflegt. Aber auch ein kohärentes Pulverdispersoid vermag Flüssigkeit aufzusaugen, oder falls in ihm durch teilweises Schmelzen Flüssigkeit entsteht, diese festzuhalten. Beim Abkühlen wandelt sich dann das disperse System $f + fl$ um in ein solches von der Zusammensetzung $f + f$. Auf diese Weise entstehen z. B. die sogenannten Verbundmetalle, bei denen ein „Skelettkörper“, etwa ein Sinterdispersoid aus W oder Mo „getränkt“ wird durch Eintauchen in flüssiges Cu oder Ag. Ferner auch die berühmten „Sinterhartmetalle“, bei denen in einem WC + Co-Pulverdispersoid etwa von der Zusammensetzung 95 Proz. WC + 5 Proz. Co durch Erhitzen ein Teil des Co geschmolzen wird, der seinerseits bei hohen Temperaturen etwas WC molekulardispers auflöst, das sich bei Abkühlung unter ungewöhnlich inniger Verschweißung des ganzen Systems wieder abscheidet. —

Das vorliegende Heft will nun die Aufmerksamkeit der Kolloidforscher und anderer Interessenten physikalisch-chemischer Grenzgebiete auf diese Systeme und ihre verschiedenartigen Abkömmlinge lenken, die in mancher Hinsicht noch keineswegs die allgemeine Beachtung gefunden haben, die sie verdienen. Pulverdispersoide gehören unzweifelhaft in das Erscheinungsgebiet der Dispersions-Metastasen und damit auch in das Arbeitsgebiet des Kolloid- oder Dispersoidforschers. Denn bei aller Verschiedenheit der Pulvermaterialien und der technischen Verwendung der aus ihnen erzeugten Systeme ist ihnen die Zustandsform der Zerteilung oder der großen spezifischen inneren Oberflächenentwicklung gemeinsam. In einem Gesamtbild der Kolloidwissenschaft im allgemeineren Sinne dürfen daher Pulverdispersoide nicht fehlen; es wäre sonst unvollständig. Auf der anderen Seite gibt eine solche Zusammenfassung und Zusammenschau von Forschungsergebnissen über Pulverdispersoide ganz verschiedener Art und Verwendung vielleicht auch dem Spezialisten Anregungen, Vergleichsmöglichkeiten, Gesichtspunkte und schließlich den Hinweis, daß in der Physik und Chemie der Zerteilungen diejenige Wissenschaft sich entwickelt, welche ihm auch bei seinen besonderen Problemen hier und da schon heute zu helfen vermag, und dies in Zukunft noch wesentlich besser tun wird.

[4]) Vgl. z. B. H. Sell, Handb. d. Physik VIII, S. 356 (Berlin 1927). Zur Theorie siehe besonders R. Holm, Techn. Physik d. elektr. Kontakte (Berlin 1941), S. 150, 298 usw. Über Kohärer vgl. die kürzlich erschienene Arbeit von J. A. Hedvall und G. A. Ahlgren, Kolloid-Z. **100**, 137 (1942).

Bezüglich der Entstehungsgeschichte des vorliegenden Heftes sei bemerkt, daß J. Reitstötter an den Herausgeber herantrat mit dem Vorschlag, auf dem neutralen Boden der Kolloid-Zeitschrift ein Sonderheft über Metallkeramik herauszubringen. Dieser Vorschlag traf sich mit einem älteren, allerdings wesentlich allgemeineren Plan des Herausgebers, eine Haupttagung der Kolloid-Gesellschaft über „Pulverdispersoide" zu veranstalten. Aus bekannten Gründen erschien die Form eines „schriftlichen" Symposiums heute am zweckmäßigsten. Der Inhalt des vorliegenden Heftes enthält außer Arbeiten über metallische Pulverdispersoide im Sinne des erwähnten allgemeineren Gedankens auch solche über die Theorie besonderer Kugelpackungen, über die Herstellung monodisperser Suspensionen, über chemische Reaktionen pulverförmiger Stoffe, über verschiedene nichtmetallische Pulverdispersoide usw. Es ist dem Herausgeber eine besondere Freude, die drei deutschen Pioniere auf dem Gebiete metallischer Pulverdispersoide: A. Mittasch, F. Skaupy und F. Sauerwald, selbst zu den Lesern sprechen lassen zu können. In der Tat ist auch dieses Forschungs- wie Anwendungsgebiet ganz wesentlich ein Ergebnis deutscher wissenschaftlicher und technischer Arbeit, trotzdem gerade in den letzten Jahren die angloamerikanischen Fachgenossen hier eine ungewöhnlich rege, nicht zum wenigsten auch propagandistische Tätigkeit entwickelt haben, wie aus dem Referatenteil des vorliegenden Heftes hervorgeht.

Für mannigfache Hinweise und Anregungen bei der Vorbereitung des Heftes dankt der Herausgeber ferner F. Skaupy, H. Gerdien, ganz besonders aber G. F. Hüttig. Weitere Arbeiten aus diesem Forschungsgebiet werden auch in den folgenden Heften erscheinen.

Aus der Entwicklungsgeschichte der Carbonylmetalle.

Von A. Mittasch (Heidelberg). (Eingegangen am 19. April 1943)

Es war im Frühling des Jahres 1900, in Wilhelm Ostwalds Physikalisch-chemischem Institut in Leipzig. Ich hatte mein Verbandsexamen bestanden, und die Frage eines Themas für die Doktorarbeit tauchte auf. Eines Tages befand ich mich im Assistentenzimmer von Dr. Max Bodenstein — der kurz zuvor von Heidelberg übergesiedelt war —, als die Tür aufging und der Institutsdirektor hereintrat. In den Händen hatte er ein Glasrohr, an dem innen stellenweise kleine Metallspiegel glänzten: „Das ist metallisches Nickel, aus Nickelcarbonyl niedergeschlagen, nach einer Herstellungsvorschrift von Langer und Quincke bei der Firma Ludwig Mond in England[1]). ... Das könnte eine passende Doktorarbeit geben."

Wie W. Ostwald berichtete, hatte er gemäß den Vorschriften der Entdecker durch Behandlung von Nickelpulver mit Kohlenoxyd bei schwach erhöhter Temperatur Nickelcarbonyldämpfe erzeugt und diese in ein beiderseits ausgezogenes Glasrohr geleitet, das dann durch Abschmelzen geschlossen wurde. An den Abschmelzenden sowie an nachträglich erhitzten Stellen — ein brennendes Streichholz, an die Rohrwand gehalten, genügt schon! — hatten sich leichte Nickelüberzüge gebildet, die beim Lagern durch Umsetzung mit vorhandenem Kohlenoxyd wieder verschwinden können.

Diese eigenartige Reaktion fand sogleich bei Dr. Bodenstein wie bei mir Interesse, und unter der ausgezeichneten Leitung von Bodenstein ging ich an die Arbeit, die 1901 beendigt werden konnte[2]).

Die Hauptaufgabe bestand darin, die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Nickelcarbo-

Fig. 1. Aus dem Physikal.-chem. Institut Leipzig 1901.

[1]) Mond, Langer und Quincke, J. chem. Soc. **57**, 749 (1890).

[2]) Über die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds (Dissertation), Z. physik. Chem. **40**, 1 (1902). Die Beurteilung der veröffentlichten Arbeit durch James Dewar und H. Owen Jones in Proc. Royal. Soc. **71**, 427 (1903): „an admirable and exhaustive investigation" war dazu angetan, auf den jungen Chemiker für sein weiteres Tun anfeuernd zu wirken. Siehe auch Wilh. Ostwald, Z. Elektrochem. **36**, 1 (1930).

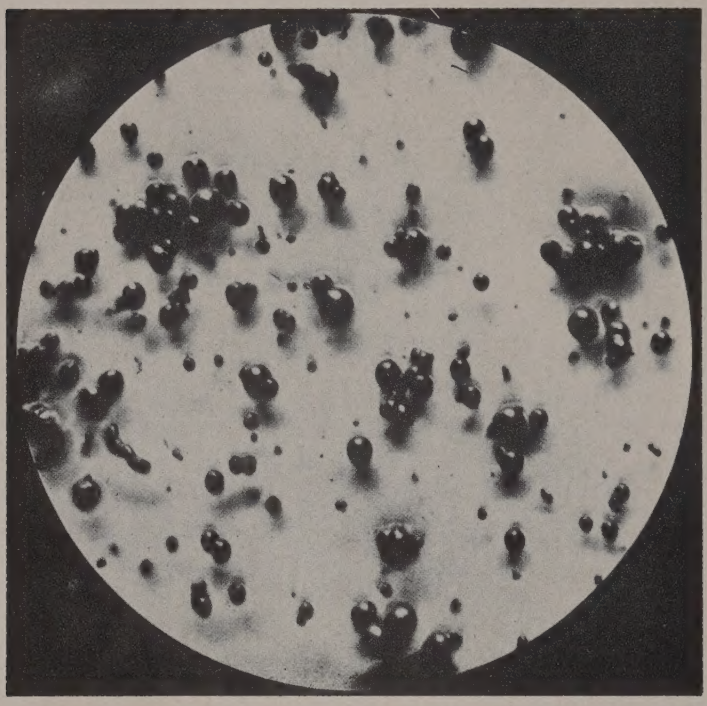


Fig. 2. Carbonyleisenpulver (Vergr. 900fach).

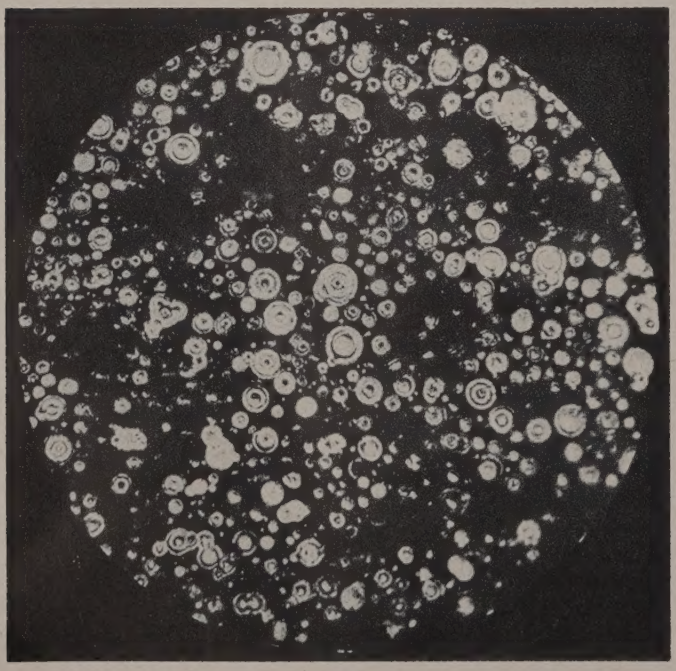


Fig. 3. Carbonyleisenpulver, angeschliffen und geätzt (Vergr. 900fach).

nyl und seinen Bestandteilen zu ermitteln, was denn auch nach einigen anfänglichen Schwierigkeiten gelang. Dabei gab es eine Menge besonderer Beobachtungen, die gleichfalls verfolgt werden mußten, und die mich selber stark fesselten.

Da war erstens die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage der Reaktion von dem Verteilungsgrad des Nickels. „Von allen Nickelarten zeigt Nickelstaub die Gleichgewichtszustände mit der geringsten Zersetzung des Carbonyls." Im Zusammenhange mit der zeitlichen Veränderung des Oberflächenzustandes standen auch eigenartige Erscheinungen, die das Gepräge scheinbarer Gleichgewichtsüberschreitungen mit anschließender Umkehr zeigten.

Zweitens boten starkes Interesse hemmende und fördernde katalytische Einflüsse. So wurde beobachtet: Spuren von Luftsauerstoff hemmen die Bildung von Nickelcarbonyl bis zur völligen Aufhebung. Schwefelwasserstoff wirkt schon in kleinen Mengen dieser Vergiftung entgegen. Eine überraschende Beschleunigung der Bildung und Zersetzung wird durch eingeführtes Quecksilber erreicht, und zwar unter gewisser Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch Amalgambildung.

Auch auf diese Weise wurde die Aufmerksamkeit des Doktoranden auf die Katalyse gelenkt, die dazumal in Ostwalds Institut ohnehin im Mittelpunkt des Interesses stand[3]).

[3]) S. hierzu die Schilderung jener Zeit in Ostwalds „Lebenslinien" II (1927), 258ff.

Ungefähr 25 Jahre später ist das Studium der Nickelcarbonylbildung und -zersetzung sodann innerhalb der I. G. Farbenindustrie unter technisch-fabrikatorischem Gesichtspunkt von neuem aufgenommen worden.

Zuvor aber hatte der Zufall uns zu der Beschäftigung mit der analogen Verbindung Eisencarbonyl geführt[4]). Im Frühjahr 1916 sollte eine Stahlflasche mit Wassergas in Benutzung genommen werden, die längere Zeit gestanden hatte, und in die man bei der Füllung eine Menge feiner Eisenspäne eingebracht hatte. Es handelte sich dabei um einen von Carl Bosch angegebenen Versuch zur Bindung von Schwefelspuren. Jetzt gab es eine Überraschung: Beim Bewegen der Stahlflasche war ein Gluckern zu hören; der Druck war stark herabgegangen, und die Kohlenoxydflamme brannte helleuchtend. Das Rätsel war rasch gelöst: freiwillige Eisencarbonylbildung beim Lagern unter dem herrschenden Kohlenoxyddruck schon bei gewöhnlicher Temperatur! Als man die Flasche umkehrte und das Ventil öffnete, lief etwa ein halber Liter braune Eisencarbonylflüssigkeit aus.

In einem Vortrage von 1928[5]) habe ich unsere weiteren Arbeiten über Eisencarbonyl und Carbonyleisen geschildert. Bemerkenswert ist, daß dabei noch einmal der Zufall — und dessen planmäßige Verwertung — eine Rolle gespielt hat.

Im Jahre 1923 war in unserem Laboratorium Dr. M. Müller-Cunradi auf die Verwendung von Bleitetraäthyl als Antiklopfmittel in Motoren aufmerksam gemacht worden. In der Nähe seines Arbeitsplatzes stand eine Flasche Eisencarbonyl: diese gab den Anstoß für ausgedehnte Versuche, Eisencarbonyl statt Bleitetraäthyl als Antiklopfmittel zu verwenden.

Wie in der Veröffentlichung von 1928 ausgeführt, war schon im Jahre 1924 die Fabrikation von Eisencarbonyl aufgenommen worden. Da die Benutzung als Gegenklopfmittel bald in den Hintergrund trat — andere Möglichkeiten eröffneten noch bessere Aussichten — wurde nach einem neuen Verwendungszweck gesucht, und einen solchen fand man bald in der Gewinnung von Carbonyleisen durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyl. Gleichwie beim Nickel kann die Zersetzung so geleitet werden, daß feines Metallpulver entsteht, und dieses Pulver kann infolge seiner hervorragenden Reinheit und bestimmter mechanischer und magnetischer Eigenschaften mannigfache Anwendungen finden. Vor allem in der Elektrotechnik ist so das Carbonyleisen heimisch geworden. In ähnlicher Weise ist bald eine Fabrikation von Carbonylnickel durch Zersetzung von Nickelcarbonyl aufgenommen worden, und auch das Carbonylnickel, durch das Deutschland von der Einfuhr von Nickel als Metall praktisch frei wurde, hat in steigendem Maße Verwendung gefunden. Besonders auffallend ist die gute Sinterfähigkeit der aus den Carbonylen gewonnenen Metallpulver, die ihre Verarbeitung auf metallkeramischem Wege zu den verschiedensten Formstücken ermöglicht.

Über die hinsichtlich der Carbonylmetalle, insbesondere auf dem Gebiet der Metallkeramik, erzielten technischen Ergebnisse unterrichten folgende Veröffentlichungen:

L. Schlecht, W. Schubardt, F. Duftschmid: „Über die Verfestigung von pulverförmigem Carbonyleisen durch Wärme- und Druckbehandlung". Z. Elektrochem. **1931**, Nr. 8/9, 485/492.

F. Duftschmid, L. Schlecht, W. Schubardt: „Die technische Verarbeitung von pulverförmigem Carbonyleisen nach dem Sinterverfahren". Stahl u. Eisen **52**, 845 (1932).

G. Hamprecht, L. Schlecht: „Über ein neues Verfahren zur technischen Verarbeitung des Nickels". Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**, 281 (1933).

O. Buddenberg, F. Duftschmid, L. Schlecht: „Reines Carbonyleisen als hochpermeabler magnetischer Werkstoff." Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, Hanau **1923/1933**, 74.

L. Schlecht, G. Trageser: „Gesinterte Metallfilter zur Reinigung konzentrierter Laugen". Chem. Fabrik **12**, 243 (1939).

P. Assmann, L. Schlecht: „Über die Verarbeitung von Carbonylnickelpulver in Einschmelzbetrieben der deutschen Metallindustrie". Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **28**, 467 (1939).

L. Schlecht, G. Trageser: „Die Verwendung von Carbonylnickel zur Herstellung plattiert. Bleche". Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **19**, 66 (1940).

M. T. D. Yensen: „Dynamo- und Transformatorenblech". Fortschritte in den letzten Jahrzehnten. A. T. M. Arch. f. Techn. Messen Z. 911.

Gg. Keinath, Berlin: „Hochmagnetische Legierungen aus Nickeleisen". A. T. M. Arch. f. Techn. Messen Z. 913.

[4]) Erste Darstellung durch Mond und Langer, J. chem. Soc. **59**, 1090 (1891); M. Berthelot, C. R. Acad. Sci. **112**, 1343 (1891).

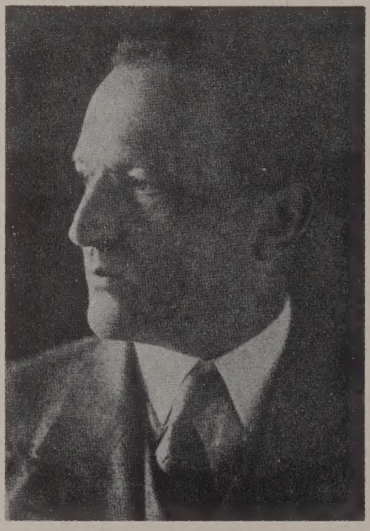
[5]) Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen, Z. angew. Chem. **1928**, 827; Vortrag, gehalten auf der 41. Hauptversammlung des Ver. Dtsch. Chem. in Dresden 1928. Eine zusammenfassende Darstellung „The Metal Carbonyls" (Geschichte und Systematik) hat Wm. E. Trout in J. chem. Educat. **14** (Oktober bis Dezember 1937) und **15** (Februar bis März 1938) gegeben.

Die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik.

Von Franz Skaupy (Berlin-Lichterfelde).

(Eingegangen am 28. Mai 1943)

Unter Metallkeramik versteht man die Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern, insbesondere durch Sintern, also durch ein die Metallpulverteilchen verschweißendes Erhitzen. Doch können auch durch bloßes Pressen von Metallpulvern mit oder ohne Bindemittel zweckentsprechende Metallkörper hergestellt werden, die unter diese Bezeichnung fallen. Der Ausdruck betont also die Analogie des Verfahrens mit der Herstellung gewöhnlicher keramischer Körper wie z. B. Porzellan, bei denen vor allem die pulverförmigen Ausgangsstoffe anderer Natur sind. Später ist auch die Bezeichnung „Pulvermetallurgie" in Amerika aufgekommen, doch läßt sich gegen diesen Namen Wesentliches einwenden wie Verfasser gezeigt hat[1]). Ein Vorschlag, den Namen „Metallkeramik" auf die Fälle zu beschränken, in denen metallische und nichtmetallische Pulver durch Sintern zu einem Körper vereint werden[2]), erscheint unlogisch. Gerade wenn außer den nicht metallischen Körpern der gewöhnlichen Keramik auch Körper, die zum Teil, gegebenenfalls zum größten Teil, aus Metallpulvern bestehen, als keramische bezeichnet werden, wäre es nicht folgerichtig, wenn die ganz aus Metallpulvern erzeugten eine ganz andere Bezeichnung erhielten.



Franz Skaupy

Die für die Metallkeramik charakteristische Vermeidung des Schmelzens und Gießens ist der Metallkunde durchaus nichts neues. Die ersten Anfänge der metallkeramischen Arbeitsweise sind in der ältesten Herstellungsweise von Eisen gegeben. Da man die hohe Temperatur zum Schmelzen des Metalles nicht aufbringen konnte, wurden die aus Erz und Kohle gewonnenen porösen Klumpen durch Schmieden zu möglichst aschefreien und dichten Stücken verdichtet und dann auf verschiedene Gegenstände weiter verarbeitet. Auch die heute noch geübte Herstellung von Schweißeisen aus Roheisen ist in einem bestimmten Stadium ein Sinterprozeß. Wenn sich beim Puddeln aus dem flüssigen Eisen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, der die schmelzpunkterniedrigenden Elemente beseitigt, Eisenkristalle ausgeschieden und zu Lappen zusammengeballt haben, werden die letzteren unter dem Dampfhammer verdichtet und zu Flachstäben ausgewalzt. In dieser Entwicklung finden wir bereits einen der Grundgedanken der Metallkeramik, dort zu sintern, wo das Schmelzen Schwierigkeiten macht.

Die erwähnte älteste Herstellung des Eisens wurde wenigstens bei den Kulturvölkern bald zugunsten des Gießverfahrens verlassen, das bei anderen Metallen wie Kupfer und Bronze von jeher das übliche gewesen war, und es bedurfte besonderer Umstände, um das Sintern von Metallpulvern in der modernen Technik wieder aufleben zu lassen. Das erste Verfahren, das dem heute meist angewendeten Pressen von Pulvern und darauffolgenden Sintern entspricht, war die Herstellung von Platingegenständen in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, ungefähr zu gleicher Zeit in Rußland und in England. Von 1826—1865 wurden russische Münzen in der Weise hergestellt, daß Platinpulver oder -schwamm zu Preßlingen verarbeitet, diese gesintert, nochmals druckverdichtet und in neuer Hitze zu Münzen geprägt und geschnitten wurden. Der englische Physiker H. W. Wollaston[3]) beschreibt die Herstellung von Platinschwamm, sein Zerreiben, Sieben und Schlämmen. In einer gefetteten Messingpreßform wurde der feuchte Platinschlamm unter Herauspressen des Wassers durch einen Holzstempel verdichtet, der entstehende Körper in einem Koksgebläseofen, von einem feuerfesten Tiegel bedeckt, möglichst hoch erhitzt, nochmals mit dem Hammer verdichtet und schließlich zu gewünschten Formen geschmiedet.

Dieses Wollaston-Verfahren wird in England mit Verbesserungen noch heute geübt. Ein wesentlich reineres Metall wird als Platinschwamm in eisernen Formen mit etwa 800 kg/cm² verpreßt,

[1]) Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 64 und 597 (1942).

[2]) F. Reinhardt, Keram. Rdsch. **50**, 221 (1942).

[3]) H. W. Wollaston, Philos. Trans. Roy. Soc. London **119**, 1 (1829); Brit. P. 12523/37.

in der Muffel bei etwa 1500° gesintert und zu einem hämmerbaren Stück geschmiedet bei Temperaturen über 1000°, endlich gewalzt, R. H. Atkinson, A. R. Raper[4]), D. Mc Donald[5]), C. S. Sivil[6]). Nach Mc Donald sind so hergestellte Platinkörper solchen aus geschmolzenem Platin überlegen bei genügender Reinheit des Ausgangsprodukts und sauberer Arbeit. Verschiedene Einzelheiten des alten Wollaston-Verfahrens sind bemerkenswert modern, so das Naßpressen, das Einfetten der Formen, die Berücksichtigung der ungleichmäßigen Druckverteilung im Preßkörper beim späteren Schmieden.

Lange Jahre war diese Platinverarbeitung die einzige Herstellung von Sintererzeugnissen[7]) bis die kurz nach 1900 auflebende Industrie der Glühlampen mit Metallfäden und -drähten als Leuchtkörper und Halter der weiteren Entwicklung des Gebietes der Sintermetalle einen großen Impuls gab. Man muß Auer von Welsbach, den Erfinder der Osmiumlampe, als den ersten Urheber dieser neuen Entwicklung ansehen, weil er seine Osmiumfäden aus Osmiumpulver mit Hilfe eines Bindemittels durch Düsen preßte, sie glühte und durch direkten Stromdurchgang sinterte. Dasselbe Verfahren wurde dann mit geringen Abwandlungen auf die Wolframlampe übertragen, um schließlich gegen 1910 der Herstellung von Wolframdrähten aus gesinterten Stäben zu weichen. Die ältere wie die neue Herstellungsart der Wolframleuchtkörper zwangen zum erstenmal in größerem Ausmaß zu einer eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung der Metallpulver, ihrer Herstellung und ihrer Eigenschaften, sowie der Verfahrensschritte bei ihrer Verarbeitung zu Drähten. Dadurch wurden die Grundlagen einer wissenschaftlichen Metallkeramik geschaffen.

Etwa zur selben Zeit wie in der Glühlampenindustrie begannen die Metallpulver auch auf einem ganz anderen Gebiet zum Aufbau von Metallkörpern oder metallhaltigen Körpern Verwendung zu finden. Die für die Zuführung oder Abführung des Stromes bei elektrischen Maschinen verwendeten „Bürsten" (Kohlebürsten, Dynamobürsten), wurden zuerst aus Kohle oder Graphit hergestellt. Bald jedoch ging man auch zu Mischungen von Kohle und Graphit mit Metallpulvern, insbesondere von Kupfer, über. Es ist verständlich, daß sich bei der Unschmelzbarkeit der Kohle solche Mischungen in gleichmäßiger Verteilung nicht durch Gießen herstellen lassen und deshalb das Pressen und Sintern von Pulvern das gegebene war. Diese Bürsten sind dazu bestimmt, auf einem rotierenden Maschinenteil zu gleiten, haben also in dieser Beziehung manche Ähnlichkeit mit Lagermetallen, nur daß letztere nicht die Aufgabe haben, elektrischen Strom zuzuführen, sondern die rotierende Welle zu tragen. Bürsten und Lager können unter dem umfassenderen Namen „Gleitkörper" zusammengefaßt werden. Aus ihrer Verwandschaft ergab es sich ohne weiteres, das Sinterverfahren auch für die Herstellung von Lagermetallen anzuwenden, umsomehr als Lagermetalle meist aus zwei in ihrer Wirkung verschiedenen heterogenen Gefügebestandteilen, nämlich einem härteren in einer weicheren Grundmasse, aufgebaut sind. Bei Bürsten, insbesondere aber bei Lagermetallen, ergab die Herstellung aus Pulvern durch Sintern noch einen sehr wichtigen anderen Vorteil, die Möglichkeit, diese Metallkörper porös herzustellen und die so erzeugten durchgehenden Poren mit einem Schmiermittel, etwa Maschinenöl, zu füllen. Man gelangte so zu den sogenannten selbstschmierenden Lagern, die mit einem kleinen in den Poren aufgesaugten Ölvorrat lange Zeit ohne weitere Schmierung und Wartung arbeiten können. (L. Boudreaux, Franz. Pat. 349 459.)

Fast zwei Jahrzehnte blieb dann das Sinterverfahren auf die wenigen hochschmelzenden Metalle, insbesondere Wolfram, Molybdän, Tantal, und auf eine noch verhältnismäßig bescheidene Anwendung bei Bürsten und Lagern beschränkt. Erst die Schaffung der gesinterten Hartmetalle, die harte Metallkarbide, insbesondere Wolframkarbid, als Grundbestandteil enthalten, wie das Hartmetall „Widia", und ihr die Zerspannungstechnik umwälzender Erfolg ergaben einen neuen Schritt vorwärts. Zuerst war auch hier von den deutschen Erfindern H. Lohmann und H. Voigtländer (Rechtsvorgänger der heutigen Firma „Wallram" in Essen) das geschmolzene Produkt verwendet worden. Doch schon bald darauf befaßten sich diese Erfinder auch mit gesintertem Wolframkarbid, auch solchem, das zähe Metalle als Zusätze enthielt, um die Sprödigkeit des Erzeugnisses herabzusetzen. Erst als das geeignete Bindemetall (Kobalt) gefunden war, konnte ein voller Erfolg eintreten. Dieser entstammte den Erfahrungen der Glühlampenindustrie (Osram-Laboratorien) und auch fürs erste deren Bedürfnissen (Ziehsteine für das Ziehen von Wolframdraht). Erst im weiteren Verlauf wurde dieses Metall auch für andere Zwecke, insbesondere als Schneidwerkzeug, entwickelt und schließlich von der Fried. Krupp AG. als „Widia" in Verkehr

[4]) R. H. Atkinson und A. R. Raper, J. Inst. Metals **59**, 207 (1936).

[5]) D. Mc Donald, Chem. Industrie **9**, 1031 (1931)

[6]) C. S. Sivil, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Inst. Met. Div. **93**, 246 (1931).

[7]) Abgesehen von der um die Mitte des 19. Jahrhunderts aufkommenden Verwendung von Amalgamen in der Zahntechnik, die man allerdings bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Gemisch von Metallpulver und Quecksilber erhärten ließ.

gebracht. Gerade diese Art Hartlegierungen zeigte besonders deutlich, daß es Eigenschaften von Metallkörpern gibt, die sich nach dem Schmelzverfahren nicht oder nicht so leicht erzielen lassen, wie durch metallkeramische Verfahren.

Nun war das Eis gebrochen und der Weg frei, die Herstellung aus Pulvern auch bei solchen Metallen und Legierungen zu versuchen, die bisher nur durch Gießen hergestellt worden waren, sei es um das Herstellungsverfahren, sei es, um die Eigenschaften des gewünschten Metallgegenstandes günstiger zu gestalten. So ergab sich das Problem, die Vorteile der beiden miteinander wetteifernden Verfahren herauszuschälen und gegeneinander abzuwägen, um Anhaltspunkte zu gewinnen, in welchen Fällen das eine oder das andere den Vorzug verdient.

Auf die Metalle der Eisengruppe wurde das Sinterverfahren in größerem Ausmaß erst angewandt (etwa 1930), als die I. G. Farben-Industrie A.G. in den aus Carbonylen hergestellten Metallpulvern einen für Sinterzwecke sehr geeigneten Ausgangsstoff gefunden hatte. Es wurden sehr hochwertige, den durch Gießen hergestellten überlegene Erzeugnisse geschaffen, insbesondere bei Nickel und bei Legierungen des Eisens für besondere Zwecke. Für eine Verwendung bei Eisen auf breiterer Basis waren fürs erste die Ausgangspulver noch zu teuer, so daß die Erzeugnisse mit den nach langjähriger Erfahrung durch Gießen erzeugten nicht in Wettbewerb treten konnten. Erst in den letzten Jahren ist die Erzeugung billiger Eisenpulver soweit fortgeschritten, daß verschiedene Gegenstände wie Lager, Zahnräder besonders also kleinere Massenartikel wirtschaftlich aus Eisenpulvern hergestellt werden können und ein weiteres Fortschreiten dieser Entwicklung zu erwarten ist.

Während die wissenschaftliche Erforschung des Sinterverfahrens und der Sinterkörper wie erwähnt, ursprünglich fast auf die Glühlampenindustrie beschränkt blieb, setzten ungefähr um 1920 Bestrebungen ein, sie auf die verschiedensten Metalle auszudehnen, besonders seit den Arbeiten von F. Sauerwald. Eine Anzahl verdienter Forscher haben seitdem ihre Arbeit diesem Gebiete zugewandt, und es sei bezüglich der Einzelheiten auf des Verfassers „Metallkeramik", 3. Auflage (Berlin 1943) verwiesen.

Für den Gedanken, die Herstellung von Metallkörpern aus Pulvern auf die verschiedensten Metalle auszudehnen, scheint sich zuerst W. Guertler [Metallografie I_1 (1912), S. 173—183] eingesetzt zu haben.

Die Herstellung von Legierungen aus den gemischten Pulvern verschiedener Metalle ohne Schmelzprozeß geht auf W. Spring [1880, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 595 (1882)] zurück.

Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen.*)

Von Franz Sauerwald (Berlin/Bitterfeld). (Eingegangen am 3. Mai 1943)

1. Die ganz überwiegende Mehrzahl der in der Technik verwendeten Metallkörper sind regulinische, d. h. wie die alten Metallurgen sich ausdrückten, aus einem Schmelzkönig gewonnene. Vergegenwärtigt man sich den Entstehungsvorgang eines solchen Metallkörpers aus einer Schmelze, so ist seine technische Brauchbarkeit keineswegs von vornherein selbstverständlich und es bedarf so auch einer ganzen Reihe technischer Maßnahmen, um dieselbe zu gewährleisten. Man denke zum Beispiel nur daran, daß eine Schmelze ja nicht als Ganzes homogen kristallisiert, sondern daß eine große Anzahl von Kristalliten bei der Erstarrung entsteht, die aufeinander zuwachsen und die einer Aneinanderbindung bedürfen, und daß bei der Erstarrung meist eine erhebliche Volumenverminderung auftritt, die eine 100proz. Raumausfüllung verhindert. Es treten ferner Beimengungen mit nicht sehr günstigen Eigenschaften auf, die ebenfalls die notwendige gute Bindung der Einzelkristallite verhindern. Verschiedenartige oder nicht reguläre Kristallarten haben schließlich verschiedene Koeffizienten der thermischen Zusammenziehung, die zu Spannungen innerhalb des erstrebten Kristallverbandes besonders bei großen, bis Raumtemperatur zu durchlaufenden Temperaturintervallen führen und den Zusammenhalt des Ganzen gefährden.

Wenn sich unter diesen, also gar nicht sehr

*) In Verfolgung einer freundlichen Anregung, für welche ich vielmals danke, und in Weiterführung einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung (1) wird in dieser Arbeit ein weiterer Beitrag zu den Grundlagen der Herstellung synthetischer Metallkörper unter besonderer Berücksichtigung der letzten Erkenntnisse über die Natur von Oberflächen versucht. — Wegen eines Teils der Literatur sei auf die genannte Abhandlung verwiesen. Von den neueren allgemeinen Darstellungen seien hier nur die außerordentlich eingehenden und wertvollen Abhandlungen von G. F Hüttig (2) sowie die ebenfalls umfassende Arbeit von W. Dawihl (3) genannt. (Anm. bei Korrektur: Neue Buchliteratur vgl. unter Besprechungen im vorliegenden Heft.)

günstigen Umständen die Einzelkristallite doch zu einem festen Verband zusammenschließen, so ist der Gedanke naheliegend, einen solchen Verband von metallischen Einzelteilchen vielleicht auf einem anderen Wege als über den Schmelzfluß und unter Heranziehung begünstigender Einflüsse mit noch verbesserten Eigenschaften zu schaffen, vor allen Dingen mit Hilfe einer äußeren Druckwirkung.

Das aber ist die Grundzielsetzung der Metallkeramik, bei der ähnlich wie in der Oxydkeramik Metallkörper aus festen Einzelteilchen von Metallpulvern zusammengesetzt werden, die man im Gegensatz zu den regulinischen deshalb als synthetische Metallkörper bezeichnen kann. Angewendet wurde diese Methode zuerst bei hochschmelzenden Metallen, wie Wolfram, wo das Schmelzen an sich noch besondere Schwierigkeiten macht. Eine allgemeine Metallkeramik gibt es erst, seitdem gezeigt wurde, daß es sich bei diesem Verfahren nicht um eine spezielle Methode für einzelne Metalle handelt, und die allgemeinen Untersuchungen auch anderer synthetischer Metallkörper z. B. aus Kupfer und Eisen (4) das grundsätzlich wichtige Ergebnis lieferten, daß solche synthetischen Körper Eigenschaften aufweisen, die sie für gewisse Zwecke auch konkurrenzfähig oder sogar überlegen gegenüber den gebräuchlichen regulinischen Eisen- und Kupferkörpern machen, und daß es allgemeine Gesetzmäßigkeiten gibt, die für solche Körper maßgebend sind.

Franz Sauerwald

Begriffsfestsetzungen.

2. Im vorstehenden sind bereits einige Begriffsfestsetzungen und Namengebungen berührt. Es ist wohl zweckmäßig — aus inneren und äußeren Gründen — an der Bezeichnung Metallkeramik, die sich bereits eingebürgert hat, festzuhalten (5) und nur noch die Bezeichnung Pulvermetallurgie als gleichbedeutend anzumerken, die im Ausland meist angewendet wird. Wenn man überhaupt das metallkeramische Verfahren von dem Schmelzverfahren unterscheidet, so liegt dies nicht nur an dem verschiedenen äußeren technischen Bild beider Verfahren, sondern wie noch auseinandergesetzt wird, auch daran, daß für die in beiden Fällen verlaufenden Vorgänge unterschiedliche Faktoren maßgebend sind, und zwar besonders für den Grundvorgang der Herstellung der Bindung zwischen den Metallteilchen. Ist jedes Auftreten einer Schmelze bei diesen Vorgängen ausgeschlossen, brauchen wir zur Bezeichnung dieser Bindungsvorgänge deshalb einen besonderen Ausdruck und sagen hierzu „Fritten" in Anlehnung an die Oxydkeramik (6, 7). Treten geringe Mengen von Schmelzen auf, benutzen wir ebenfalls in Anlehnung an die Oxydkeramik den Ausdruck „Sintern" (7). Die Anwendung eines Druckes bei höherer Temperatur führt zum „Heißpressen". Die verwendeten Metallpulver können als Einkristalle vorliegen oder auch nicht. Sind Metallpulverteilchen polykristallin, so nennen wir die Einzelkristallite in ihnen Primärteilchen, die einzelnen Pulverteilchen Sekundärteilchen.

Metallpulver.

3. Bevor man in eine Erörterung der Vorgänge bei der Herstellung synthetischer Körper eintritt, muß man nachdrücklich darauf hinweisen, daß besonders heutzutage eine sehr große Mannigfaltigkeit von Metallpulvern existiert mit jeweils sehr verschiedenen Eigenschaften, die auf den Ablauf der Vorgänge von bedeutendem Einfluß sein können. Ursprünglich waren die aus Metalloxyden in Pulverform mit Gasen, meist Wasserstoff reduzierten Metallpulver die gebräuchlichsten Formen. Daneben sind aber jetzt eine große Anzahl andersartig hergestellter Pulver getreten, über die die Tabelle I eine Übersicht gibt (8).

In der ersten Gruppe der aufgeführten Pulver sind diejenigen zusammengefaßt, die auf wesentlich physikalisch-chemischem Wege meist über höhere Temperaturen hergestellt sind. Vergleichsweise werden die so erzeugten Teilchen, besonders wenn sie bei höherer Temperatur entstanden sind, die geringste Neigung zu Gefügeveränderungen in sich zeigen (z. B. besondere Feinheit des Korns oder Spannungen durch Wasserdampf bei Reduktion mit Wasserstoff ausgenommen). Es folgt dann die Methode der Abscheidung aus Schmelzen oder aus Lösungen bei tieferer Temperatur, zum Teil mit hohen

Tabelle I.

Gruppe	Ausgangsmaterial	Herstellungsweg	Metalle	Sekundärteilchen Form	Sekundärteilchen Größe in μ
I	Metalle, Dämpfe	Kondensation	z. B. Zn	sehr fein	
	Karbonyl	Zersetzung	Fe, Ni	kugelförmig	0,1—5
	Oxyd	Reduktion	W, Mo, Ni, Co, Cu, Fe	rundlich, porös	0,5—500
II	Metalle, niedr. FP.	Granulation	Al, Pb, Sn	rundlich	150—250
	Metalle, Legierungen	Zerstäubung		rundlich	fein bis grob
	Salzschmelze	elektrolytische Abscheidung	Ta, Nb		fein
	Wässerige Lösung	elektrolytische Abscheidung	Cu, Fe, Ni		
	Wässerige Lösung	chemische Fällung	Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V, Pt, Au		sehr fein
III	Spröde Metalle	Stampfen, Mahlen	FeSi, FeTi, NiAl	unregelmäßig	1—50
	Zähe Metalle versprödet	Stampfen, Mahlen	Elektr. Niederschläge Fe, Cr, Schwammeisen	unregelmäßig	50—100
	Zähe Metalle	Wirbelung im Gasstrom		Plättchen	1—50
	Metalle, Legierungen	Zerspanen		grob, unregelmäßig	50—150

Geschwindigkeiten, wo insbesondere bei elektrolytischer Darstellung mit Kolloidzusätzen zum Elektrolyten Instabilitäten der Struktur und außerdem hierbei und beim Zerstäuben leicht mechanische Spannungen in den Niederschlägen auftreten können. Als dritte Gruppe ist aufgeführt diejenige, wo durch mechanische Zerkleinerung Pulver erzeugt wird. Hier ist besonders bei Zerkleinerung bei tieferer Temperatur mit Kaltverformung der Pulverteilchen zu rechnen, die dem vorliegenden Gefüge der Teilchen eine Instabilität und Neigung zur Rekristallisation aufprägt.

Abgesehen von dem verschiedenen Grade der Gefügestabilität der verschieden erzeugten Pulver sind ihre Korngrößen und ihre Kornform, die Ausbildung ihrer Oberflächen, das Verhältnis von Primär- zu Sekundärteilchen, ihre mechanischen Eigenschaften, besonders ihre Plastizität sehr verschieden. Es ist ein besonderes Problem, für alle diese Eigenschaften, die sich bei metallkeramischer Verwendung stark auswirken, geeignete Kennziffern zu finden. Einige Beispiele für verschiedene Ausbildungsform seien genannt.

Wohl die äußerlich regelmäßigste bis jetzt angetroffene Form hat das Carbonyleisen, dessen Sekundärteilchen kugelförmige Gebilde von 10^{-3} bis 10^{-4} cm ⌀ darstellen, in denen jedoch sehr kleine Primärteilchen von 10^{-6} cm ⌀ liegen (9). Relativ regelmäßig in der Form, wenn auch sehr unterschiedlich in der Größe, scheinen die durch Reduktion erhaltenen Metallpulver zu sein. Fig. 1 (10) zeigt ein reduziertes Kupferpulver, bemerkenswert ist hier die starke Durchsetzung mit Poren, die offenbar durch die erzeugten Reaktionsgase verursacht sind. Sehr unregelmäßig in

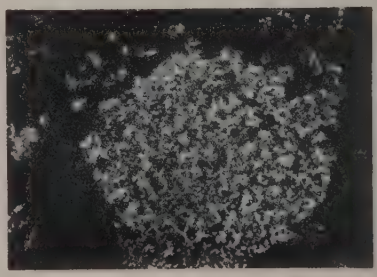


Fig. 1
Reduziertes Kupferpulver. × 1000 (nach C. G. Goetzel).

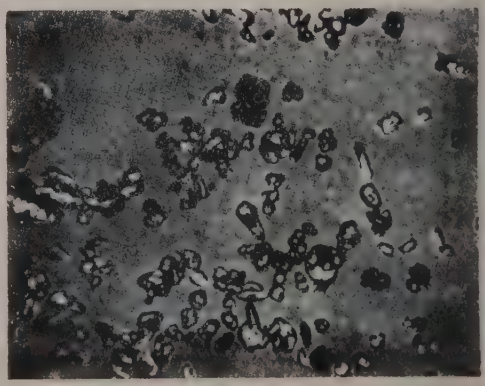


Fig. 2. Tantalpulver, elektrolytisch gewonnen und pulverisiert. ×110.

Form und Größe können elektrolytisch erzeugte Pulver sein. G. F. Hüttig (11) teilt ein Bild eines Kupferpulvers mit, bei dem die Körner relativ gleichmäßig sind. Natürlich kann die Korngrößenverteilung durch weitere mechanische Bearbeitung und Sieben beeinflußt werden. Fig. 2 zeigt ein ziemlich gleichmäßiges Tantalpulver (12). Goetzel gibt Beispiele für sehr ungleichmäßige Kupferpulver, in Fig. 3 sind in einem sehr großen Sekundärkorn die primären Kristallite gut zu erkennen.

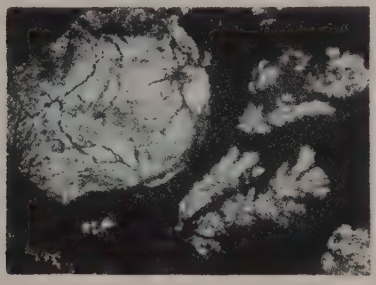


Fig. 3
Kupferpulver, elektrolytisch. × 200 (nach C. G. Goetzel).

Eine ganz besondere Bedeutung müssen vom wirtschaftlichen Standpunkt aus die Methoden gewinnen, bei denen aus bereits zerkleinertem Abfallmaterial Metallpulver gewonnen werden können oder dasselbe direkt verwendet werden kann. Versuche des Verfassers in dieser Richtung sind nicht ohne Erfolgsaussichten, es liegen auch bereits Mitteilungen über die Verwendung von Stahldrehspänen, die noch weiter zerkleinert wurden, vor (13). Fig. 4 zeigt solches Material vor und nach der Weiterzerkleinerung und zugleich einige daraus gefertigte Teile, links nach Pressung, in der Mitte nach Fritten und Heißpressen und rechts nach einer Kaltnachprägung. Bei den Teilen handelt es sich um Verschlußstückringe bei Kraftfahrzeuglagern. In derselben Richtung der wirtschaftlichen Ausnutzung liegt auch die Reduzierung von Walzzunder (14).

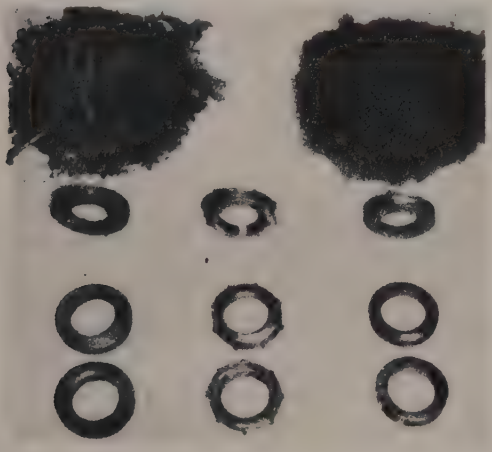


Fig. 4. Stahldrehspäne im Anlieferungszustand und zerkleinert, sowie Produkte im Fertigungsprozeß.

Eine grundsätzliche Erkenntnis.

4. Es ist wichtig zu wissen, daß einerseits schon beim Pressen in Gebieten der Raumtemperatur Körper merklicher Festigkeit gewonnen werden können, andererseits aber auch lose aufgeschüttete Pulver beim Glühen in hoher Temperatur einen ziemlich erheblichen Zusammenhang gewinnen können und daß im letzteren Falle Gefügeänderungen in dem Pulverkonglomerat beobachtet werden können, die man auch in erst gepreßten und dann geglühten Pulvern bemerkt. Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß offenbar zwei Vorgänge oder zwei Gruppen von Vorgängen bei der Herstellung synthetischer Körper eine Rolle spielen müssen, die voneinander unabhängig auftreten können. Es kommt in Frage eine Gruppe, die wesentlich mit der zunächst durch äußere Einwirkung erzielbaren Annäherung der Partikeloberfläche zu tun hat und zweitens eine solche, die grundsätzlich mit der Erreichung höherer Temperaturen zusammenhängt und mit den Vorgängen an der Oberfläche, die hierdurch bedingt sind. Dementsprechend werden die beiden Hauptgruppen der Adhäsions- und die der Platzwechsel bzw. Kristallisationswirkungen zu unterscheiden sein.

Die Natur freier Oberflächen.

5. Aus dem Gesagten erkennt man, wie wesentlich für das Verständnis dieser Vorgänge eine genaue Kenntnis der Oberfläche der Teilchen ist, auf deren Bedeutung schon frühzeitig hingewiesen wurde (4). Leider ist unsere Kenntnis von Oberflächen und unser Bild eines Modells derselben nicht sehr klar.

Natürlich sind die Oberflächen der Teilchen im allgemeinen keine glatten Flächen, sie sind im allgemeinen rauh. Wir werden gut tun, zwei Arten von Rauhigkeit zu unterscheiden. Da wird erstens eine solche auftreten, die wir als erster Art bezeichnen, wie man sie schon bei schwachen Vergrößerungen z. B. teilweise schon an obigen Fig. 1—3 erkennen kann. Wie verschiedenartig die Rauhigkeit von Bruchkanten sein kann, wie sie bei der mechanischen Zerkleinerung von Pulvern auftreten können, zeigt die übermikroskopische Fig. 5 (15). Hier sind Stähle verschiedener Zähigkeit gebrochen, es

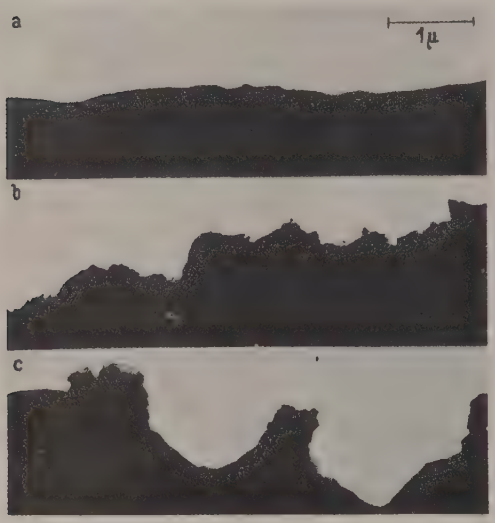


Fig. 5. Bruchkanten (Stauchkanten) von unlegiertem Werkzeugstahl mit 0,99 Proz. C, abgeschreckt von 800° in Wasser, a) angelassen auf 200° (750 Vickershärte), b) angelassen auf 350° (485 Vickershärte) und c) angelassen auf 600° (242 Vickershärte) (nach B. v. Borries und W. Ruttmann). Elektronenoptisch 5000 bis 5800:1. Abbildung 13000:1.

zeigt sich bei hoher Plastizität eine außerordentliche Zerklüftung der Bruchkante. Es entstehen Zacken und Spitzen, deren Dicke weit unter 1 μ liegt. Diese Rauhigkeiten sind zufälliger Natur. Zufälliger Natur ist offenbar auch eine schwammartige Ausbildung der Oberfläche (16), wie sie die übermikroskopische Fig. 6 zeigt. Eine solche kann offenbar, wie in Fig. 1 dann erzeugt werden, wenn eine oxydierte Oberfläche durch Gas wieder reduziert wird.

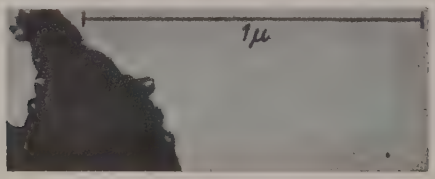


Fig. 6. Ein Metallpulverteilchen mit schwammiger Oberfläche (nach M. von Ardenne).

Auf eine Rauhigkeit, die etwa an der unteren Grenze der eben genannten Ordnung liegt, die jedoch wohl weitgehend nicht zufälliger Natur ist, hat neuerdings Graf (17) aufmerksam gemacht. Sie besteht in einer periodischen Linienstruktur der Oberfläche, in der gesetzmäßig im Kristall orientierte Lamellen von 10^{-3}—10^{-4} mm Dicke in verschiedener Weise, wie Fig. 7 es andeutet, hervortreten können. Bemerkenswerterweise ist diese Dimension gerade diejenige, wo die Instabilität kleiner Körper maßgebend wird (siehe unten). Offenbar sind auch die von Sauer-

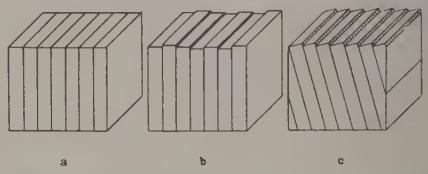


Fig. 7. Lamellarer Aufbau des Kristalls, schematisch (nach L. Graf).
a) glatter Lamellenabschluß, b) herausgewachsene Lamellen, c) schiefe Lamellenlage mit besonders starker Schattenwirkung.

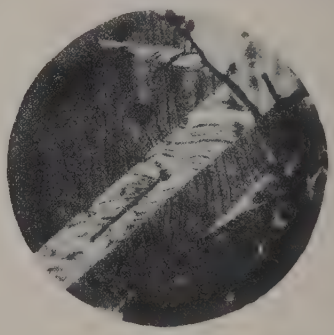


Fig. 8. Streifengefüge auf Kupfer (nach F. Sauerwald und W. Globig). Vergr.: 130 mal.

wald und Globig (18) sowie Burgers (19) beobachteten Strukturen (Fig. 8) damit identisch.

Schon diese Rauhigkeit erster Art bewirkt, daß in einem Haufwerk von Teilchen sich die Oberflächen nur an wenigen Stellen berühren, besonders wenn weiter keine besonderen Einflüsse wirken. Die zweite Art von Rauhigkeit ist atomar, die also mit dem Feinbau der Oberfläche in atomaren Dimensionen zu tun hat. Im folgenden sind eine Reihe von Bildern zusammengestellt zur Erläuterung der Vorstellungen, welche man sich hiervon machen kann. Folgende Gesichtspunkte führen zum Verständnis dieser Bilder.

Zunächst einmal ist entsprechend dem vektoriellen Charakter die Oberflächenenergie der verschiedenen Flächen eines Kristalls verschieden, und R. Fricke (20) hat neuerdings gerade für Metalle eine Anzahl von Werten dafür berechnet. Diese Energien sind, wie man aus Tabelle II ersieht, erheblich und in der Größe der auch an flüssigen Metallen gefundenen

Tabelle II.

Metall	Fläche	Freie Oberflächenenergie $\sigma_{(298°)}$ erg/cm²
Mg	0001	704
Cu	100	2892
	111	2499
α Fe	100	3959
	110	2996

Werte (21). Die Oberflächenspannungen und ihre Verschiedenheit in verschiedenen Flächen wirken sich an festen Teilchen auf die Form und Größe derselben im ganzen immerhin erst bei kleinen Dimensionen aus, wenn die Querschnitte im Vergleich zur Oberfläche klein werden, und zwar liegt diese Größe etwa bei 10^{-3} mm ⌀. Sie führt dann bei geeigneter Temperatur zu möglichster Verkleinerung der Oberfläche, z. B. zur Schrumpfung von dünnen Lamellen. In der Oberfläche selbst führt die Oberflächenspannung und die Unsymmetrie des Kraftfeldes, die erstere ja bedingt, zu Abweichungen von den normalen Gitterdimensionen auch bei großen Kristallen. Dies ist genauer wohl bis jetzt nur bei Ionenkristallen untersucht, wo eine Verkleinerung des Atomabstandes normal zur Oberfläche stattfindet. Bei homöopolaren Gittern wie Metallen wird vermutet, daß der Sinn der Auswirkungen ein anderer, entgegengesetzter ist (22).

Wichtiger noch für die Ausbildung der Oberflächen der Kristalle als diese statischen Gesichtspunkte sind die Fragen der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche. Das Flächenwachstum der Kristalle erfolgt in erster Linie durch tangentiale Anlagerung. Das ist deshalb möglich, weil nach den Ergebnissen von Volmer (23) und seinen Mitarbeitern innerhalb der Oberfläche eine besonders leichte Beweglichkeit von Atomen besteht, die lange Zeit für ein einzelnes Atom bestehen bleibt (siehe unten).

Bei Ionengittern ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit am größten an Ecken und Kanten, bei Metallen in den Flächenmitten. Die Anlagerungsgeschwindigkeit ist auf jeden Fall am größten in tangentialer Richtung an bereits gebildete Keime oder Teilflächen. Diese Auffassung bleibt auch erhalten, wenn nach den neuen Beobachtungen von Graf die Anlagerung in dickeren als atomaren Schichten erfolgt. Außerdem ist natürlich die Anlagerungswahrscheinlichkeit an den verschiedenen Flächen eines Kristalls verschieden. Betrachten wir definierte Kristallebenen, wie sie in größerer Erstreckung im allgemeinen bei den meisten Pulversorten natürlich nicht vorliegen. Zum Beispiel bei einem NaCl-Kristall führt die Auffassung von Kossel-Stranski, daß die Bildungswahrscheinlichkeit der (100) Fläche die größte ist, zu dem Bild eines Schnittes durch einen von (100) und (110) begrenzten Kristall, wie es Fig. 9 zeigt. Nur die (100) Fläche ist auch atomar eben, eine makroskopische (110) Fläche ist wellblechartig aus kleinen (100) Flächen zusammengesetzt. Die entsprechenden Rillen können sogar makroskopische Dimensionen annehmen. Eine (111) Fläche würde aus kleinen Pyramiden von gewöhnlich einigen Atomabständen Höhe bestehen. Ein experimenteller

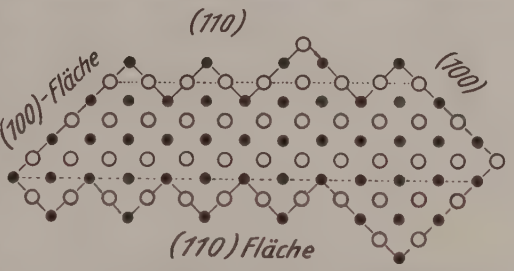


Fig. 9. Schnitt durch einen NaCl-Kristall. Begrenzung nach Stranski. Mögliche Begrenzung der (110)-Fläche. • Na^+-Ionen. ○ Cl^--Ionen.

Nachweis dieses Feinbaubildes ist erstens insbesondere nach der Analyse von M. v. Laue (24) mit Hilfe von Elektronbeugungsversuchen möglich. Nach Miyake (25) wachsen z. B. Sb_2O_3-Schichten auf Spaltflächen von Antimonglanz so auf, wie Fig. 10 zeigt. Es bildet sich eine Wellblechstruktur mit Begrenzungen durch Oktaederflächen, wobei die Höhe der Erhebungen auf 30 Å geschätzt wird.

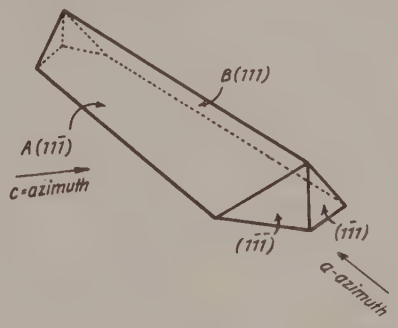


Fig. 10. Oberflächenfeinbau von Sb_2O_3 (nach Miyake).

Bei Metallen wurden entsprechende Oberflächenausbildungen sogar schon früher an dünnen Schichten von Nickel und Kobalt [Cochrane (26)] nachgewiesen. Es bestehen demnach nach v. Laue die (110) Oberflächen bei Kobalt aus kleinen Vorsprüngen, die von Oktaederflächen begrenzt sind. Diese selbst sind wahrscheinlich voll besetzt, sie sind als Begrenzungsflächen der primitiven Rhomboeder zu denken, die Fig. 11 zeigt. Die Vorsprünge aus Oktaeder-

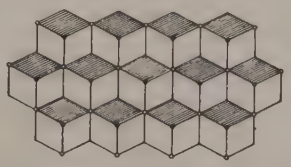


Fig. 11. Oberflächenfeinbau von Kobalt, Oktaederfläche (nach Cochrane und M. v. Laue).
• Atome der obersten Schicht, o Atome der zweiten Schicht. Die Atome der dritten Schicht sind vollzählig sichtbar, aber nicht bezeichnet. Die oberste Schicht ist voll besetzt.

flächen sind etwa $6 \cdot 10^{-7}$ cm hoch. Bei Nickel sind Wellblechstrukturen der (110) Oberfläche vorhanden, die an den Seiten von Oktaederflächen begrenzt sind, es treten hier noch Gitterfehler auf.

Eine weitere Möglichkeit der experimentellen Untersuchung besteht in der Übermikroskopie stärkster Vergrößerung. Fig. 12 zeigt eine Aufnahme von Zinkoxydteilchen, die an der Oberfläche Zinkcarbonat gebildet haben nach M. v. Ardenne (27). Es sind hier glatte Kristallkanten von treppenartig ausgebildeten durch die Schärfe bzw. Unschärfe der Kontur zu unter-

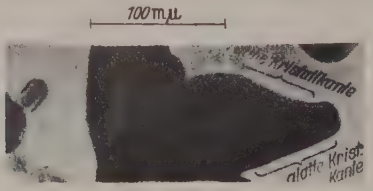


Fig. 12
Abbildung einer dünnen Kristallamelle mit einer gegen das Gitter geneigt verlaufenden Kristallkante. Ein 4 mμ dicker Mantel aus basischem Zinkkarbonat umgibt die noch unveränderten durch ihre höhere Dichte sich abhebenden Zinkoxydkerne. Vergrößerung 200000fach, 60 kV, freitragend (n. M. v. Ardenne).

scheiden. Es fragt sich, ob die von Graf (siehe oben) beobachteten Streifungen an der Oberfläche von Kristalliten auch mit den gekennzeichneten atomaren Besonderheiten der Oberfläche zu tun haben oder, wie Graf es auffaßt, mit der Mosaikstruktur des Gesamtkristalls. Diese Rauhigkeiten zweiter Art in atomaren Dimensionen hängen mit dem Atomkraftfeld zusammen. Es liegt damit wahrscheinlich in ihrer Natur, daß sie, da sie dem Gleichgewicht der Kräfte entsprechen, durch äußere Einwirkungen, z. B. Druck, weniger leicht zu zerstören sein werden als die Rauhigkeiten erster Art. Etwas anders ausgedrückt, vielleicht nähern sie sich wegen des geringeren Gehaltes an Fehlstellen mehr der Idealfestigkeit als die kompakten Kristallteile.

Aus allem geht hervor, daß im allgemeinen bei der Begrenzung schon durch einfach indizierte Flächenteile bei unseren Pulveroberflächen mit atomaren Rauhigkeiten, die ganz treffend mit dem Ausdruck Wellblechstruktur bezeichnet wird, zu rechnen ist, wobei die einzelnen Berge und Täler nicht von gleicher Höhe oder Tiefe zu sein brauchen, wie auch Fig. 9 zeigte. Allerdings zeigen alle abgebildeten Modelle in atomaren Dimensionen mit Ausnahme vielleicht der Fig. 7 keine übertrieben schroffen Höhenunterschiede. Fragen wir nach dem Extrem, das hier zu erwarten ist, so könnten wir auf eine Skizze zurückgreifen, die Taylor für eine Katalysatorenoberfläche (Fig. 13) gezeichnet hat, wo also eine

Fig. 13. Profil einer Katalysatoroberfläche (nach Taylor)

mögliche Zerklüftung sicherlich ein Höchstmaß erreicht hat. Es ist jedoch zu vermuten, daß derartig scharfe Spitzen, wie gezeichnet, sich in einer Oberfläche kaum ausbilden können. Die Stabilität der Spitzenatome ist hier wohl doch zu stark in Frage gestellt; derartig dünne Lamellen haben auch schon bei niedrigen Temperaturen die Tendenz, unter Wirkung der Oberflächenspannung zu schrumpfen (28).

In einem Falle, wo übermikroskopisch nadelförmige Gebilde auf Oberflächen von Wolfram-Pulverteilchen (Fig. 14) beobachtet wurden (29), stellte sich später heraus, daß solche Gebilde nicht metallisch sind, sondern Oxydnadeln darstellen, die erst im Übermikroskop entstehen (30).

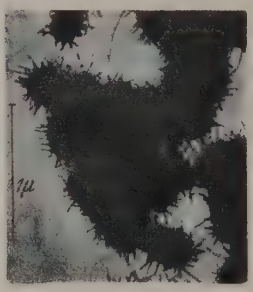


Fig. 14. Wolframpulver. Präparat Dawihl. Aufn.: H. O. Müller, Abbildung 20000:1 (elektronenoptisch 25000:1) (nach v. Borries u. Ruska).

6. Weiterhin ist daran zu denken, wovon oben bereits Gebrauch gemacht wurde, daß die Atome nicht starr gelagert sind. Zunächst im Kristallinnern sind Schwingungen um die Gleichgewichtslage vorhanden und bei genügend hoher Temperatur Platzwechsel. Es ist von vorn herein wahrscheinlich und durch viele experimentelle Ergebnisse bekannt, daß die Beweglichkeit an der Oberfläche infolge der nur einseitigen Bindung und des größeren zur Verfügung stehenden Raumes wesentlich größer ist als im Inneren. Es betrifft dies besonders Atome, die in nicht vollbesetzten Oberflächen liegen. In Fig. 15 (31) sind zwei solche Atome gezeichnet. Dasjenige mit dem Pfeil ist im Begriff den Sattel zwischen zwei möglichen Ruhelagen zu überwinden, und man sieht, daß dieses verhältnismäßig leicht mög-

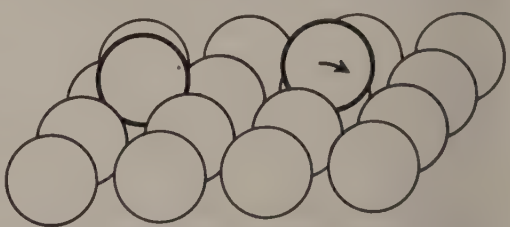


Fig. 15. Atome auf einer Oberfläche nach Neumann.

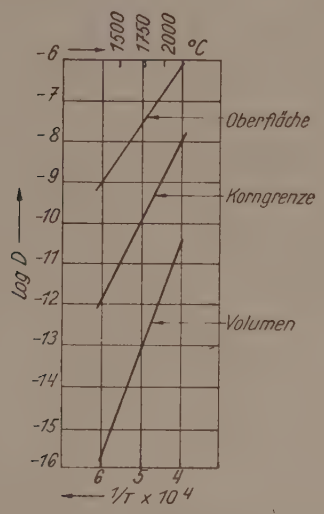


Fig. 16. Diffusionskoeffizienten Th in W an der Oberfläche, den Korngrenzen und im Kristallinneren (nach Langmuir).

lich ist. Langmuir (32) gibt die Diffusionskoeffizienten von Thorium in Wolfram für das Kristallvolumen, die Korngrenzen und die Oberfläche an (Fig. 16), und man sieht, wie sehr viel größer in den meisten Temperaturbereichen die Oberflächendiffusion gegen die im Innern ist. Diese leichte Beweglichkeit in der Oberfläche wird offenbar dazu führen, daß in der Oberfläche schon bei Temperaturen Platzwechsel der Atome stattfindet, wenn ein solcher im Innern noch keine große Rolle spielt. Dieser Platzwechsel in der Oberfläche kann bewirken, daß die Rauhigkeiten metastabiler Art sich ausgleichen und die Kristalloberflächen der Oberflächenspannung folgend besonders von instabilen Zerklüftungen sich selbst säubern und begradigen (33), wenn andere Kristallisationsvorgänge wegen mangelnder Beweglichkeit noch nicht eintreten. In sehr instruktiver Weise ist die Wirkung der erhöhten Atombeweglichkeit in der Oberfläche durch Hüttig (2) aufgefaßt sowie von Lichtenecker (34) experimentell aufgezeigt, in dem man ein früheres Aufschmelzen der Oberfläche gegenüber dem Kristallinneren nachwies.

Beachtet werden muß bei den Atomschwingungen die mögliche Anisotropie insbesondere in den Schwingungsweiten, wie sie z. B. bei Zink und Cadmium nachgewiesen worden ist (4,35).

7. Unser Bild der Oberflächenstruktur wäre immer noch unvollkommen, wenn wir nicht an die fremden Beimengungen dächten (36). Auch bei den Edelmetallen liegt im allgemeinen eine Bedeckung mit einer adsorbierten Gashaut vor, die die beträchtliche Stärke von einigen 100 Å erreichen kann. Bei Wasserstoff z. B. hat man sich die Bedeckung nicht nur so vorzustellen, daß eine Schicht adsorbierten Gases sich dem Raumgitter anschmiegt, sondern wie z. B. am Nickel und wohl überall da, wo gleichzeitig eine Löslichkeit vorliegt, dringt das Gas atomar in das Kristallraumgitter ein. Unedlere Metalle sind von einer Oxydhaut bedeckt, die z. B. bei Eisen von monoatomarer Dicke bis zu der obengenannten Größe vorkommen kann. Da es sich hier also um Schichten handelt, die meist mehrere Atomschichten dick sind, ist zunächst schwer verständlich, wie überhaupt eine metallische Bindung zwischen damit bedeckten Teilchen herzustellen sein soll. Bei nur adsorbierten Gasen muß man wohl annehmen, daß die Schichten durch Druck leicht zerstört werden und so eine Annäherung der metallischen Oberflächen nicht verhindert wird. Mit steigender Temperatur nimmt außerdem die adsorbierte Menge ab. Bei den Oxydschichten, die sich aus der Atmosphäre gebildet haben, wird vielleicht auch ein Zerreißen an vielen Stellen bei mechanischer Berührung möglich sein. Bei den mit Wasserstoff reduzierbaren Metallen arbeitet man ferner vielfach beim Fritten in reduzierender Atmosphäre, so daß die Oxydschicht auf diesem Wege in Wegfall kommt. Eine besondere Stabilität der oxydischen Oberflächenhäute wird man dagegen bei Metallen wie Aluminium und Magnesium annehmen dürfen. Hier wird vor allen Dingen auch durch Spuren von Sauerstoff innerhalb des Pulvers immer wieder sehr schnell eine Neubildung auch zerrissener Oberflächenhäute stattfinden. Eine Anreicherung von Verunreinigungen auf der Oberfläche von Pulverteilchen auf Grund von Kapillarkräften, wie sie bei regulinischen Kristalliten vielleicht angenommen werden kann (siehe Ziffer 8), dürfte der Entstehungsgeschichte nach kaum eine Rolle spielen.

Innere Oberflächen in regulinischen Körpern (Korngrenzen, Gleitflächen).

8. Welche Art von Bindungen können nun bei der Vereinigung von Pulverteilchen erwartet werden? Sehen wir uns zum Vergleich die Vorstellung an, die man sich von den Bindungen an Korngrenzen (37), insbesondere regulinischer Körper und von Gleitflächen macht. Die Anschauung von ausgedehnten amorphen Schichten an den Korngrenzen, wie sie in der angelsächsischen Literatur lange Zeit vertreten wurde, ist jetzt wohl allgemein aufgegeben. Diese Wendung hat nichts zu tun mit der neuerdings weiter gefestigten Auffassung, daß z. B. in polierten Metallflächen erhebliche amorphe Bereiche möglich sind. Man nimmt jetzt wohl allgemein an den Korngrenzen eine relativ dünne Atomschicht an, in der nicht alle Atome den normalen Abstand

des Raumgitters haben, ebenso wie dieses auch an den Gleitebenen der Fall ist, auf denen 2 Teile eines Kristalls sich gegeneinander verschoben haben. Denkt man sich zwei verschieden gelagerte Kristalliten mit beliebigen Flächen aneinanderstoßend, so wird im allgemeinen der Atomabstand in den beiden Oberflächen verschieden sein, und aus dem Zusammenwirken der beiderseitigen Oberflächenkräfte werden sich für die äußersten Atome resultierende mittlere Lagen ergeben, bei denen eine Versetzung gegenüber der Gleichgewichtslage in einem kontinuierlichen Gitter vorliegt.

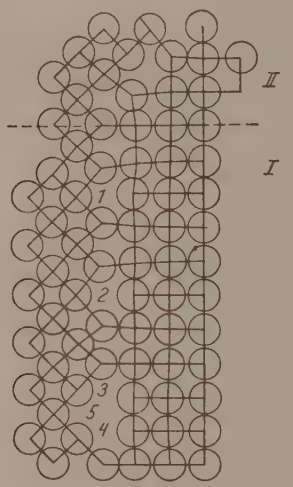


Fig. 17. Modell einer Korngrenze.

In der Fig. 17 ist die Grenze zwischen zwei kubischen einfachen Flächengittern gezeichnet, wie man sie sich etwa vorzustellen hat. In dem rechten Gebiet liegen die Gitterquadrate parallel den Zeichnungskanten, im linken Teil — dem anderen „Kristall" — dagegen um 45 Grad verdreht. Es ist angegeben, wie etwa die Atome in den Grenzschichten mittlere Lagen einnehmen werden. Es empfiehlt sich bei solchen Modellzeichnungen, die Atome wie hier ihre Querschnitte miteinzuzeichnen, um ihren Raumbedarf einigermaßen zutreffend zum Ausdruck zu bringen, da man sonst leicht zu irreführenden Vorstellungen über die mögliche Größe von Versetzungen kommt. Ein geringer Bruchteil des Atomabstandes ist hier jedoch noch freigelassen, um den tatsächlichen Bewegungsmöglichkeiten durch die thermischen Schwingungen und die Kompressibilität etwas Rechnung zu tragen. Nimmt man außerdem als Bedingung für die mögliche Atomlagerung an, daß die Symmetriebedingungen des vorliegenden Kristallsystems auch in den Grenzschichten noch annähernd erfüllt sein müssen — hier gehörte dazu z. B. der Ausschluß von dichtesten Packungen mit 3zähliger Achse —, so müssen im unteren Teil I der Figur die Stellen 1—5 unbesetzt bleiben (38). Im Raumgitter ist der prozentische Anteil an erforderlichen Leerstellen nicht so groß. Im Teil II der Figur sieht man, wie die Lagerung sich gestaltet, wenn die „Korngrenze" nach rechts umbiegt. Aus dem Ganzen erkennt man, daß die Veränderung der Gitterzellen, soweit sie sich in diesem Maßstab plausibel machen läßt, etwa 5 Atomschichten betrifft, kleinere insbesondere elastische Verspannungen der Raumgitter werden sich allerdings noch weiter ins Korninnere fortpflanzen. Aus den Leerstellen in den Korngrenzen wird die hier erhöhte Atombeweglichlichkeit plausibel.

Diese Versetzungen oder Verhakungen entsprechen wie gesagt denen bei Gleitflächen, nur daß sie hier durch erzwungene Krümmung der Kristallflächen oder Parallelverschiebungen bei nicht so starken Orientierungsunterschieden der einander gegenüberstehenden Gitterblöcke verursacht werden (39) (Fig. 18). Da hierdurch auch unter anderen eine atomare Verfestigung erzielt wird, ist anzunehmen, daß ein Teil des wenigstens bei niederen Temperaturen meist erhöhten Verformungswiderstandes von Korngrenzen auch durch atomare Verfestigung erzielt wird. Ein anderer Teil wird durch die verschiedenartige Orientierung der aneinanderstoßenden Kristalle und die Rauhigkeit der aneinandergrenzenden Oberflächen bedingt sein.

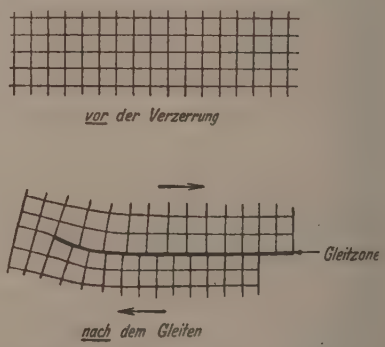


Fig. 18. Schematische Darstellung einer „örtlichen Krümmung" des Kristallgitters, entstanden durch Gleiten über ein begrenztes Gebiet (nach Yamaguchi).

Da bei regulinischen Körpern die Korngrenzen die Orte sind, wo die Erstarrung zuletzt stattfindet, ist im allgemeinen wahrscheinlich, daß die Beimengungen sich hier anreichern. Bei den regulinischen Körpern sind verschiedene Mechanismen denkbar, die auf eine solche Anreicherung hinzielen. Erstens werden die Beimengungen, die flüssig gelöst sind und ein Polyeutektikum bilden, weil sie zuletzt erstarren, sich an den Korngrenzen finden. Zweitens können die

Beimengungen, die entweder flüssig oder fest kapillaraktiv in der Oberfläche entweder der Flüssigkeit oder der Mischkristalle sich anreichern, nach der Erstarrung deshalb an den Oberflächen der Körner, d. h. den Korngrenzen bevorzugt sitzen (40). Drittens können ungelöste Beimengungen auf mechanischem Wege durch Wirkung der Oberflächenspannung der Schmelze an die Orte der letzten Erstarrung befördert werden. Auf jeden Fall sieht man, daß gegenüber den meist durch äußere Einwirkungen der Atmosphären und vielfach nur durch Adsorption gebildeten Beimengungsschichten auf Pulverteilchen diese durch Kristallisation und chemische Lösungsvorgänge entstandenen Verunreinigungsschichten im allgemeinen stabiler und fester sein werden.

Diese relativ stabilen Beimengungsschichten in regulinischen Körpern führen dazu, daß bei solchen eine Konfiguration, wie in Fig. 17 dargestellt, nicht die Rolle spielt, die ihr eigentlich bei ganz reinen Stoffen zukäme. Zum Beispiel von F. Kaiser (41) und letzthin von G. F. Hüttig (2) ist die Dicke solcher Häute von Fremdkörpern abgeschätzt worden und erneut festgestellt worden, daß auch bei den reinsten regulinischen Metallen die Menge der noch vorhandenen Verunreinigungen zu einer mehrfach atomaren Schicht von Fremdbestandteilen ausreicht (weiteres vgl. Ziff. 9, 12).

Weitere Erkenntnisse über die Natur der Korngrenzenschichten haben neuerdings Untersuchungen aus ganz anderer Richtung geliefert, nämlich solche über sehr langsame Deformationsvorgänge, das sogenannte Kriechen der Metalle unter geringen Lasten. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß in geeigneten Temperaturen und Belastungsbereichen das Fließen hauptsächlich ohne Inanspruchnahme der Gleitflächen in den Korngrenzenschichten stattfindet (42). Daß in gestörten Gitterbereichen eine erhöhte Beweglichkeit der Atome statthat, ist schon frühzeitig erschlossen (43), und daß darin eine erhöhte Plastizität eintreten kann, ist auch dann direkt experimentell bewahrheitet worden (44). Daß in den Korngrenzen eine erhöhte Beweglichkeit vorliegt, ist ebenfalls von Langmuir (32) (Fig. 16) gezeigt worden. Bemerkenswert ist übrigens, daß diese Beweglichkeit bei nicht zu hohen Temperaturen nicht das Maß derjenigen an freier Oberfläche erreicht; dieses ist auch verständlich, da die Atome ja doch von vielen Seiten festgehalten werden. Dieses erhöhte Fließvermögen in den Korngrenzen läßt uns vermuten, daß die Störungsbereiche nun andererseits auch nicht als allzu dünn angesehen werden dürfen. Für die Fließvorgänge müssen etwas dickere Schichten mit erhöhter Beweglichkeit wohl zweifellos günstiger erscheinen als dünne, da dann z. B. auch die das Fließen behindernde Rauhigkeit keine große Rolle mehr spielen kann. Von wechselnder Wirkung ist wahrscheinlich der Einfluß von Fremdbestandteilen in den Korngrenzen auf das Fließvermögen.

9. Infolge der recht mangelnden Kenntnis über die Natur der Korngrenzen regulinischer Metalle ist auch eine andere wichtige Frage noch verhältnismäßig ungeklärt. Es ist dies die Frage, inwiefern zwei sich in den Korngrenzen berührende Kristallite eines regulinischen Stoffes im Gefügegleichgewicht sind. Wir haben gesehen, daß verschiedene Flächen eines Kristalls eine verschiedene Oberflächenspannung und eine verschiedene Anlagerungswahrscheinlichkeit für fremde Atome haben. Daraus wäre zu schließen, daß, wo zwei ja im allgemeinen verschiedene Flächen zweier Kristallite aneinander stoßen, bei Temperaturen genügenden Platzwechsels die eine auf Kosten der anderen sich verschieben müßte, indem die Fläche mit größerer Anlagerungswahrscheinlichkeit sich die Atome der anderen anlagert. Voraussetzung dafür wäre das Fehlen behindernder Korngrenzenfremdhäute oder solche Spannungen, die diese Häute zerreißen können. In der ganz überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fälle ist — ohne weiteres ersichtlich — beobachtet worden, daß in regulinischen Metallen, wo keine Gefügeinstabilität durch Bearbeitung oder infolge besonderer Kornfeinheit aufgewiesen wird, durch eine reine Glühbehandlung keine Veränderung des Kornaufbaus eintritt. Dieses würde also auch darauf schließen lassen, daß in der Tat praktisch immer die Einzelkristallite im regulinischen Metall durch eine Fremdhaut umschlossen sind, was, wie wir oben gesehen haben, entsprechend ihrer Entstehungsgeschichte auch an sich wahrscheinlich ist. Merkwürdig bleibt dabei aber immerhin, daß diese Fremdhaut die Kristallite offenbar immer lückenlos umschließen muß, denn sonst kann eine Kristallisation im festen Zustand nicht verhindert werden. Weiter unten (Ziff. 12) werden wir hierüber jedoch eine Ansicht entwickeln, die die Annahme immer völlig zusammenhängender Oxydhäute unnötig macht und daher den metallischen Zusammenhang in regulinischen Körpern verständlicher erscheinen läßt.

Einige Fälle einer spontanen Kristallisation bei genügend hoher Temperatur in regulinischem Material sind beobachtet worden, bei denen aber die Möglichkeit von Wärmespannungen doch nicht völlig ausgeschlossen war. Die letzte Arbeit hierüber stammt von W. Bulian und E. Fahrenhorst (45) an Magnesium. Hier ist das Material nur 15^0 unter Erstarrungstemperatur abgekühlt worden, so daß die allgemeinen Wärmespannun-

gen zweifellos minimal wären, wenn nicht gerade Magnesium mit seinem hexagonalen Aufbau und der Verschiedenheit der Schrumpfungskoeffizienten nach verschiedenen Richtungen die Möglichkeit besonderen Verhaltens und zwischenkristalliner Spannungen böte. Wir kommen auf diese Frage unten noch einmal zurück (Ziff. 12).

Synthetische Körper.

10. Wenden wir uns nun nach diesen Vorbereitungen den synthetischen Körpern zu. Wir weisen nochmals kurz zusammenfassend darauf hin: In mehrerer Beziehung unterscheiden sich die Einzelsekundärteilchen, die miteinander verbunden werden, von den Einzelkörnern des regulinischen Metalles. Die Oberflächen der Pulverteilchen sind nicht aufeinander eingepaßt wie sich dies immerhin weitgehend, von den eingangs erwähnten Mikrolunkern abgesehen, beim Erstarrungsvorgang der Einzelkörner des regulinischen Metalles wenigstens für einen Teil der Rauhigkeiten erster Art von selbst ergibt. Es müssen deshalb, sei es, daß mit oder ohne Druck gearbeitet wird, sich beim Herstellen synthethischer Körper zunächst schon makroskopisch eine große Menge größerer oder kleinerer Hohlräume ergeben. Andererseits handelt es sich bei den Verunreinigungen der Oberfläche in beiden Fällen offenbar um andersartige Gebilde. Bei den regulinischen Körpern liegen die Verunreinungen als aus der Schmelze kristallisierte Gebilde vor, bei den Pulverteilchen handelt es sich bei den edleren Metallen nur um adsorbierte Gase, die z. B. bereits durch Vakuum zu entfernen sind, bei den weniger edlen Metallen, abgesehen von den ganz unedlen, ebenfalls um adsorbierte Gase und Oxydhäute, die sich nur durch den Luftsauerstoff gebildet haben und bei erhöhter Temperatur leicht zu entfernen sind und außerdem mechanisch jedenfalls relativ leicht zu zerreißen sind.

Als Methoden zur Untersuchung der besonderen Vorgänge in synthetischen Körpern sind zunächst angewendet worden folgende allgemeine: Mikroskopische Beobachtung, Dichtebestimmungen, Bestimmung der Festigkeitseigenschaften, Leitfähigkeitsmessungen, Röntgenuntersuchung. Es ist schon hier zu beachten, auf welche Vorgänge diese Methoden eigentlich ansprechen. Wegen der Festigkeits- und Röntgenuntersuchungen vergleiche Ziffern 17 und 11. Die mikroskopische Beobachtung kann die Veränderung des Porenvolumens und damit bevorzugt die Adhäsionswirkungen sowie ein Kornwachstum ermitteln, die Dichtebestimmung die ersteren. Die Leitfähigkeit wird ebenfalls hierauf und damit auf die Partikelbindung ansprechen. Von Hardy und Goetzel (46) wird die Verfolgung der Frequenz beim Heizen mit Induktionsströmen mit steigender Temperatur zur Ermittlung des „Frittbeginns", wahrscheinlich des beginnenden Kornwachstums, benutzt. Das Verhalten insbesondere loser Pulver kann nach den von Hüttig und seinen Mitarbeitern angewendeten Methoden der Bestimmung der Absorptionsfähigkeit auf den Gehalt an freier Oberfläche untersucht werden (Ziff. 12). Ferner ist die Hahnsche Emaniermethode zur Ermittelung der Vorgänge bei der Frittung angewendet worden (47). Diese reagiert auf Vorgänge, die das Diffusionsvermögen erleichtern, also in synthetischen Körpern vornehmlich auf die Adhäsionswirkungen und die Verminderung freier Oberflächen, daneben auch auf Erholungseffekte. Die Tammannsche Methode (48), das Stehenbleiben eines Rührers in einem allmählich erhitzten Pulver bei einer bestimmten Temperatur festzustellen, stellt einen Weg dar, das Überschreiten einer bestimmten Adhäsionsgrenze zu ermitteln. Zusammenfassend muß gesagt werden, daß es bei der Verschiedenartigkeit der nach- und nebeneinander verlaufenden Vorgänge bei Frittung und Sinterung besser ist, zu sagen, welcher dieser Vorgänge z. B. Adhäsion oder Atomplatzwechsel durch eine bestimmte Messung der Natur derselben nach erfaßt werden soll, als allgemein z. B. vom Beginn der Sinterung schlechthin zu sprechen.

Angesichts der komplizierten Natur der Oberflächen von Pulverteilchen ist die Frage natürlich, ob man nicht besser daran täte, die Frittvorgänge an besonders präparierten Oberflächen kompakter Körper zu untersuchen, die man wenigstens bis zu übermikroskopischen Dimensionen z. B. auf ihre Ausglättung untersuchen könnte. Tatsächlich ist — allerdings ohne die letztere Kontrolle — dieser Weg auch eingeschlagen worden, und die Ergebnisse sind geeignet, die Erkenntnisse über Frittung zu stützen und zu ergänzen. Baukloh und Henke (49) konnten so zeigen, daß die Frittung zweier aufeinander eingeschliffener Proben häufig im Vakuum besser vor sich geht als in einer — sogar reduzierenden Gasatmosphäre. An Pulvern wurde dies Ergebnis von Goetzel (50) neuerdings bestätigt. Beim Vergleich so präparierter Oberflächen mit denen von Pulveroberflächen muß jedoch bedacht werden, daß das Präparieren durch Einschleifen oder Polieren immer eine außerordentlich starke oberflächliche Kaltverformung der betreffenden Materialien bedeutet. wie sie an Pulveroberflächen kaum je vorliegen wird, so daß in jedem einzelnen Fall genau untersucht werden muß, inwiefern die Vorgänge an solchen Oberflächen mit denen an Pulvern noch verglichen werden können.

Das Pressen von Pulvern.

11. Beim Pressen von Pulvern in Matrizen werden die Pulverteilchen zu größerer Lagerungsdichte ineinander geschoben. Es kommt sicher sehr auf die Form und Oberfläche der Teilchen an, bis zu welchem Maß dies der Fall sein kann und welche Effekte dabei auftreten. Bei kleineren Drucken werden die Körner nur elastisch verformt, es wird um so mehr eine plastische Verformung derselben ausgeschlossen sein, weil gegenüber einem regulinischen Metall die Körner ja verhältnismäßig frei beweglich sind und ausweichen können, außerdem der Druck verhältnismäßig allseitig wirkt. Bei hohen Drucken ist dagegen damit zu rechnen, daß auch plastische Verformungen der Pulverteilchen auftreten. Bei der Möglichkeit der plastischen Verformung wird man noch sehr wesentlich die Oberflächenpartien der Teilchen von dem kompakten Inneren derselben unterscheiden müssen. Die Erhebungen in den Oberflächen, erster und zweiter Art, die wir oben (Ziff. 5) im einzelnen kennengelernt haben, werden natürlich viel eher einer plastischen Verformung ausgesetzt sein, als die inneren Partien, erstens weil die Wahrscheinlichkeit einer Berührung mit anderen Teilen und damit einer Druckwirkung bei ihnen am größten ist, und zweitens, weil die spezifische Belastung bei ihnen infolge ihres geringen Querschnitts zuerst die Fließgrenze überschreiten wird. Es ist fraglich, ob die Rauhigkeiten zweiter Art in atomaren Dimensionen hinsichtlich ihrer Festigkeit besonderen Gesetzen unterliegen und vielleicht höhere, der Idealfestigkeit nähere Festigkeitswerte aufweisen, da sie wegen ihrer geringen Dimensionen vielleicht weniger Gitterfehlstellen aufweisen als kompakte Kristallteile. Durch die plastische Verformung der Rauhigkeiten der Oberfläche kann also ein Ausgleich derselben stattfinden. Wie wir gesehen haben, wird — sogar noch vor einer plastischen Verformung der metallischen Erhebungen in den Oberflächen — ein Durchdringen adsorbierter Gasschichten durch die, sich einander nähernden, Oberflächenerhebungen stattfinden und eventuell ein Zerreißen von Oxydhäuten. Bei plastischer Verformung des metallischen Grundmaterials wird dieser Vorgang ein größeres Ausmaß annehmen.

Weiteres über das Wesen und die Auswirkung der Verformungen werden wir weiter unten (siehe Ziff. 13) erkennen. Die Tatsache, daß die Doubletts von Debyeringen beim Pressen von Pulvern verwaschen werden, kann bei synthetischen Körpern nicht im selben Maße eindeutige Schlüsse auf den Zustand des Raumgitters zulassen wie bei regulinischen Körpern. Diese Verwaschung ist grundsätzlich immer nur ein Anzeichen für positive und negative innere Spannungen. Solche können bei regulinischen Körpern bei gleichmäßiger Temperatur nur durch plastische Verformung der starr gelagerten Kristallite erzeugt werden; bei im Entstehen begriffenen synthetischen Körpern jedoch können sie durch ungleichmäßiges Verschieben der losen, plastisch jedoch noch nicht verformten Einzelteilchen verursacht sein (51).

Durch Druckwirkung ist bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen so zwischen den ja sehr großen Gesamtoberflächen der Teilchen eines Pulvers eine verhältnismäßig gute Bindung allein durch gegenseitige Annäherung möglich. Hardy schreibt der Reibungswärme einen entscheidenden Einfluß dabei zu, dergestalt, daß lokal erhebliche Temperaturerhöhungen auftreten. In der Tat darf dieselbe bei den hohen spezifischen Belastungen, die wie wir gesehen haben lokal auftreten, nicht unterschätzt werden. Doch tritt der Effekt der Bindung auch bei sehr langsamem Arbeiten ein, wo eventuelle Temperaturerhöhungen unterdrückt werden können. Bei tiefen Temperaturen kommt als bindende Kraft lediglich die an den Oberflächen der Teilchen nicht abgesättigte Anziehungskraft zweier einander genäherter Raumgitter in Frage. Diese auf Adsorption oder Adhäsion eingestellten Kraftfelder schnappen gewissermaßen bei genügender Annäherung ineinander ein. Daneben mag eine grobe mechanische Verhakung sperriger Teilchen auch noch etwas zum Zusammenhalt des Haufwerks beitragen.

Praktisch sehr wichtig ist zu wissen, daß z. B. beim Pressen eines zylindrischen Körpers von nur einigermaßen erheblicher Höhe, die dem beweglichen Preßstempel anliegenden Teile immer wesentlich dichter werden als die an einer unbeweglichen Gegenfläche, worauf schon baldigst (4) aufmerksam gemacht wurde. Es kommt dieses vor allem daher, daß bei der intensiveren Bewegung der Teilchen am beweglichen Stempel das Ineinanderschieben der Teilchen besser vonstatten geht und leichter eine möglichst dichte Packung erreicht wird. In Verfolgung dieses Gedankens kann man den Druck auch mehrseitig ausüben und schließlich zur Erzielung höherer Dichte die Form beim Pressen erschüttern, neuerdings ist auch die Verwendung von Ultraschall (52) vorgeschlagen.

Das Fritten von Pulvern.

12. Betrachten wir zuerst die Vorgänge beim Erhitzen eines lose aufgeschichteten Pulvers, dessen einzelne Teile weitgehend im Gefügegleichgewicht sind, die also weder besonders klein oder zerklüftet sind, noch bei der Herstellung verformt sind. Die augenscheinlichsten Beobachtungen sind, daß solche Pulver mit zu-

nehmender Frittemperatur einen besseren Zusammenhang gewinnen, dabei ein kleineres Volumen einnehmen und daß schließlich ein Kornwachstum bei ihnen eintritt. Sicher ist dabei ferner, daß die Gewinnung eines festeren Zusammenhangs bereits unter der Temperatur des Kornwachstums beginnt. Daraus kann ebenso wie aus dem reinen Preßeffekt geschlossen werden, daß ein Festigkeitsgewinn von synthetischen Körpern durch Glühen nicht notwendig und allein durch ein Überwachsen von Material über die Oberflächen der Sekundärteilchen ursächlich bedingt ist, sondern daß ebenso wie eine Erhöhung des Preßdruckes bei dem reinen Preßvorgang die Erhöhung der Temperatur zunächst die gegenseitige Adsorption der einander gegenüberstehenden Oberflächenteile erleichtert und die Adhäsion vergrößert. Daß dieser Effekt schon bei nichtgepreßten Haufwerken auftritt, zeigt, daß er und seine Temperaturabhängigkeit nicht ursächlich bedingt ist durch einen äußeren Druck.

Wie haben wir uns nun diese mit steigender Temperatur eintretende Erleichterung der Adhäsion der Teilchen vorzustellen? Die erste Anschauung, die hierüber ausgeprochen wurde (4), war die, daß mit Erhöhung der Temperatur infolge Vergrößerung der Amplituden der Atomschwingung die Reichweite der unabgesättigten Oberflächenkräfte vergrößert würde. Es wird dadurch das Kraftfeld der Oberfläche gewissermaßen weiter hinausgetragen. Stellt man sich zwei Oberflächen vor, die sich bis zu einem gewissen Punkte „berühren" und von da an unter einem kleinen Winkel auseinanderlaufen, so sieht man ein, daß auch bei Vergrößerungen der normal zur Oberfläche erfolgenden Schwingungen von nur einigen Prozent, wie sie in diesen Bereichen wahrscheinlich sind, eine Verkleinerung des Spaltes zwischen beiden Oberflächen stattfinden muß, indem mehr Atomkraftfelder ineinander einschnappen.

Diese einmal eingetretene Adhäsion wird beim Abkühlen erhalten bleiben und dabei ein Schrumpfen mit sich bringen. Diese Auffassung bezieht sich direkt zunächst auf die Auswirkung senkrecht zur Oberfläche. Weitere und wahrscheinlich wesentlich stärkere Effekte sind von der Erhöhung der Bewegungskomponente tangential zur Oberfläche mit der Temperatur zu erwarten. Offenbar findet ein Ausgleich der instabilen Rauhigkeiten (33, 2, 3) der Oberflächen der Pulverteilchen unter dem Einfluß der Oberflächenspannung und der in der Oberfläche erhöhten Atombeweglichkeit statt. Diese Ausglättung führt ebenfalls zu einer erhöhten Adhäsionswirkung, und ebenfalls zu einer Schrumpfung, da die adhärierenden Oberflächenanteile infolge des Wegfalls von Erhebungen größer werden. In dieser Richtung haben Versuche von G. F. Hüttig (2, 11, 53) und seinen Mitarbeitern wesentliche Erkenntnisse gebracht. Es wurden hier z. B. an Kupferpulver (Fig. 19) in dem zunächst in Rede stehenden Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 500° untersucht der Einfluß einer Glühung auf das Schüttvolumen Schv, das Volumen bestimmter Kapillaren in der Oberfläche Δn, die Größe der Oberfläche, welche Methanoldampf adsorbiert $\varkappa_1$, die katalytische Wirksamkeit gegenüber $H_2O_2V_{0_2}$, die Lösbarkeit in Salpetersäure λ, und die EMK. Die Kurven lassen erkennen, daß in dem Temperaturbereich, in dem nach einstündiger Glühung dem Röntgenbild nach keine Veränderungen der Korngröße eintreten, nämlich bis unter 500°, erhebliche Veränderungen im Material, und zwar der Natur der untersuchten Eigenschaften nach, in den Oberflächen der Sekundärteilchen vor sich gehen. Es tritt offenbar schließlich immer eine wesentliche Verkleinerung derselben auf dem Wege der geschilderten Ausglättung ein. Sehr wichtig ist die Feststellung, daß wie aus den Teilmaxima in den Kurven hervorgeht, diese Veränderungen jedoch nicht einsinnig verlaufen, sondern vor den endgültigen Ausglättungen Aufrauhungen und Aktivierungen der Oberfläche stattfinden. Diese Erscheinungen finden sich immer bei vergleichbaren Temperaturen (gleichen Bruchteilen der Schmelztemperatur).

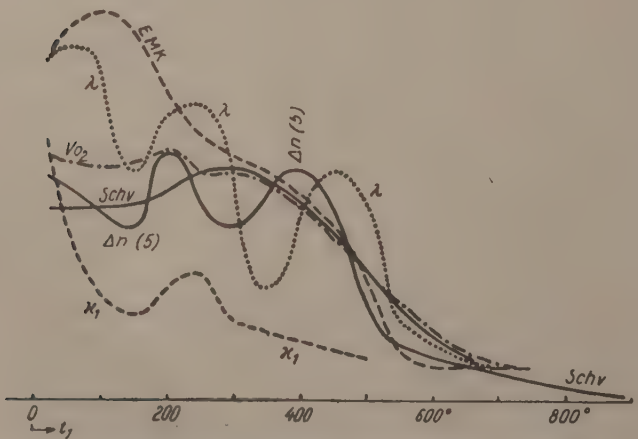


Fig. 19. Der Verlauf einiger charakteristischer Eigenschaften dargestellt in vergleichbaren Maßstäben (nach G. F. Hüttig).

Bei genügend hohen Temperaturen tritt schließlich ein spontanes Kornwachstum der Sekundärteilchen im Haufwerk ein, nur bei sehr

unedlen Metallen wird ein solches vielfach durch Oxydhäute verhindert. Da wir hier nur von nichtgepreßten Körpern sprechen, ist wegen der Ursachen dieses Kornwachstums nur die Frage zu klären, ob eventuell in den Pulverteilchen von der Herstellung her verbliebene Spannungen für das Kornwachstum verantwortlich sind. Die Temperaturen, bei denen dieses Kornwachstum in deutlichem Maße eintritt, das heißt, wo etwa eine Verdopplung der Korngröße erfolgt, liegt bei etwa $^3/_4$ der absoluten Schmelztemperatur (1, 4). Es ist bemerkenswert, daß bei Kupfer diese Temperatur auch als die des Beginns des sogenannten Oberflächenschmelzens aufgefunden wurde, welche ebenfalls eine besonders starke Atombewegung in der Oberfläche voraussetzt. Da diese Temperatur des Kornwachstums sehr hoch liegt und zum Teil erheblich über der obersten Rekristallisationstemperatur verformter regulinischer Metalle, ist es sehr wahrscheinlich, daß die genannten Instabilitäten für das Kornwachstum in synthetischen Körpern nicht die notwendige Voraussetzung sind. Außerdem wurden besondere Versuche (54) in dieser Richtung angestellt, bei denen Pulverteilchen mit besonders gutem Gefügegleichgewicht untersucht wurden, nämlich Teilchen, die als annähernde Einkristalle durch langsame Abkühlung aus einer feinzerteilten Schmelze erzeugt wurden. Solche Körper müssen nach allen bisherigen Erkenntnissen (55) das Höchstmaß an Gefügegleichgewicht haben. Es ist nun hier das Kristallwachstum zwar träger als z. B. in einem bei tiefer Temperatur durch Reduktion erzeugten Pulver, aber es tritt doch noch ein. Man muß demnach also wohl annehmen, daß in synthetischen Körpern im Gegensatz zu regulinischen Körpern ein Kristallwachstum ohne Einfluß von Spannungen und Instabilität kleiner Körner möglich ist. Burgers (56), der im Handbuch der Metallphysik eine Entscheidung in dieser Frage noch nicht als möglich ansieht, war noch ohne Kenntnis dieser Versuche.

Dieser Unterschied im Verhalten der regulinischen und synthetischen Körper wurde bisher auf die verschiedene Reinheit der Oberflächen in beiden Fällen zurückgeführt (siehe Ziff. 9). Es ist jedoch möglich, daß er außer diesen noch einen anderen Grund hat. Ein Hauptergebnis der oben erwähnten Versuche über Kristallwachstum (Ziff. 5) sowie bei Metallen z. B. auch derjenigen von M. Straumanis (57) ist, daß die wachsenden Kristallflächen durch tangentiale Anlagerung am leichtesten zunehmen. Diese tangentiale Anlagerung dürfte jedoch bei sich nur teilweise berührenden Flächen wie in synthetischen Körpern unter Zuhilfenahme der besonders großen Oberflächendiffusionen an vollkommen freier Oberfläche leichter möglich sein (58) als bei regulinischen Körpern. Bei letzteren kann z. B. die Nachlieferung von Material nur durch die Korngrenzenbeweglichkeit erfolgen, die wie Fig. 16 zeigte, geringer ist als die Oberflächendiffusion und vielleicht nicht zum Transport ausreicht. Sollte schon die Volumendiffusion eine Rolle spielen, so ist daran zu denken, daß die Teilchen eines Pulvers wahrscheinlich im allgemeinen weniger ideale Gitter enthalten als regulinische Kristallite und deshalb auch die Volumendiffusion in regulinischen Körpern im allgemeinen geringer sein wird als in synthetischen Körpern. Einen Hinweis darauf geben auch die obigen Versuche von Holub und Sauerwald, bei denen die besondersartigen Sekundärteilchen mit etwas träger Kristallisationstendenz der Pulver Einkristalle aus dem Schmelzfluß waren. Bei regulinischen Körpern wird deshalb die notwendige Beweglichkeit erst durch Kaltverformung erzielt werden. Man kommt bei dieser Auffassung von der etwas gezwungenen Annahme los, daß in regulinischen Körpern immer jeder Kristall vollkommen von einer Schicht von Verunreinigungen eingehüllt ist.

Kaltpressen und anschließendes Fritten.

13. Bei der nacheinander erfolgenden Preß- und Glühbehandlung von Pulvern unterscheiden wir wie beim reinen Preßvorgang zweckmäßigerweise verschiedene Stufen von Preßdrucken (1). Als niedrigste Preßdrucke bezeichnen wir solche, bei denen eine plastische Verformung keines Teils der Partikel erfolgt. Bei der nächsten Stufe werden solche Verformungen der Unebenheiten ihrer Oberflächen eintreten. Bei der dritten Stufe werden auch die kompakten Teile der Sekundärpartikel von einer plastischen Verformung erfaßt. Die Unterscheidbarkeit von niedrigen und hohen Preßdrucken ohne und mit plastischer Verformung ist durch den Nachweis des Fehlens bzw. des Auftretens der Verfestigung und ihres Rückgängigwerdens beim Glühen bereits frühzeitig (51) erbracht worden. Die vierte Stufe besonders hoher Preßdrucke umfaßt die Preßdrucke und Vorgänge, die Trzebiatowski (59) zuerst ermittelt hat und bei denen wahrscheinlich besonders hohe innere Spannungen und Drucke eingeschlossener Gase eine Rolle spielen.

Bei den niedrigsten Preßdrucken wird eine anschließende Frittung grundsätzlich so verlaufen, wie ohne Preßwirkung, insbesondere die Temperaturgrenze zwischen reiner Adhäsion und dem spontanen Kornwachstum wird nicht verschoben werden. Die Adhäsion wird natürlich mit steigendem Preßdruck besser. Auch die Ver-

formung von spezifisch hochbelasteten Oberflächenspitzen (zweite Stufe) wird an ersterem Zusammenhang nach einer bekannten Beobachtung über die Rekristallisation an der genannten Grenze nichts ändern. Wird nämlich ein im ganzen unverformtes Aluminiumblech durch einen Nadelstich lokal verformt und dann auf Rekristallisationstemperatur gebracht, schreitet die Rekristallisation nur bis zur Grenze der Deformation durch den Stich fort und macht dann halt. Da die Gesetzmäßigkeiten der Rekristallisation auch bei synthetischen Körpern gelten (60), müssen verformte Oberflächenteile ebenfalls bei relativ niedrigen Temperaturen rekristallisieren, es liegt jedoch keine Veranlassung vor, anzunehmen, daß diese Rekristallisation sich in das unverformte Partikelinnere erstreckt, und somit kann eine weitere Änderung des Korngefüges nicht eintreten.

Dagegen wird bei dieser zweiten Gruppe von Preßdrucken die mechanische Begradigung die Adhäsion verstärken. Die Begradigung der Oberflächen wird ferner durch die infolge der Verformung erhöhte Atombeweglichkeit gesteigert und schließlich werden die Rekristallisationsvorgänge in den Oberflächen die Bindung zweier Oberflächen aneinander vielleicht durch Überwachsungen der rekristallisierten Partien erhöhen. Direkt nachgewiesen sind Rekristallisationen dieser Art allerdings noch nicht.

Wird drittens durch den Preßdruck eine Verformung der Sekundärteilchen im ganzen hervorgerufen, so erfaßt die Kornneubildung nach den bekannten Gesetzen der Rekristallisation bei geeigneter Temperatur das ganze Gefüge, sie ist dann auch vom angewandten Preßdruck abhängig, sie liegt infolge der Wirkung der mechanischen Verformung niedriger als die spontane Kornvergröberung ohne Verformung und nimmt diese in ihren fortgeschrittenen Stadien vorweg (60).

Heißpressen.

14. Wird das Pressen bei hoher Temperatur vorgenommen, so bringt die hier im allgemeinen höhere Plastizität der Werkstoffe eher eine Verformung zustande als beim Kaltpressen. Liegen weiterhin die Preßtemperaturen genügend hoch, so kann nach den Gesetzen der Warmverformung ein instabiler Zustand wegen sofortiger Erholung und Kristallisation gar nicht auftreten (61). Sowohl die während des Pressens erhöhte Plastizität und Adhäsionswirkung als auch die erhöhte Atombeweglichkeit mit gleichzeitiger Verhinderung zu groben Kornes bringen es mit sich, daß die Vorgänge der Herstellung synthetischer Körper bei diesem Verfahren mit großer Geschwindigkeit zu sehr guten Resultaten führen (62, 51).

Mehrstoffsysteme, Fritten.

15. Die Tatsache, daß auch ineinander nichtlösliche Metalle gefrittet werden (6), zeigt, daß keine spezifischen Affinitäten für die Bindung der Sekundärteilchen nötig sind, sondern reine, allgemein adsorptive Adhäsion durch die an der Oberfläche wirkenden Gitterkräfte genügen. Weiter geht daraus hervor, daß auch die Kornwachstumsvorgänge und Platzwechselvorgänge von einem zum anderen Gitter, die ja bei solchen Metallen ebenfalls weitgehend ausgeschlossen sind, für die Herstellung der Bindung nicht notwendig sind. Liegt eine Löslichkeit zweier oder mehrerer Komponenten im festen Zustand vor, so kann natürlich die Affinität zusätzlich die Bindung zweier in Form der reinen Kristallarten gemischter Pulver erleichtern.

Sintern.

16. Ein Sintern mit flüssigen Phasen ist überhaupt nur bei Mehrstoffsystemen möglich, da nur in diesen ein praktisch verwendbares Temperaturintervall besteht, in dem feste und flüssige Phasen nebeneinander vorkommen. Es wird hier ebenfalls eine unspezifische Wirkung der in geringeren Mengen auftretenden flüssigen Phase geben, indem diese z. B. im Fall der völligen Unlöslichkeit der Komponenten nur die Aufgabe hat, die Hohlräume zwischen den festbleibenden Kristallen zu füllen und beim Erstarren durch Bildung fester Brücken zwischen diesen und Adhäsionswirkung eine Bindung zu bewirken. Für die Erstarrung, Natur der Korngrenzen usw. dieser flüssig gewesenen Anteile gelten die Gesetze der regulinischen Körper. Im Falle der Löslichkeit wird dagegen wie besonders F. Skaupy (63) gezeigt hat, die spezifische Affinität der Komponenten und die Einstellung der Gleichgewichte von ausschlaggebendem Einfluß bei der Bindung. Da mit flüssigen Phasen die Reaktionsgeschwindigkeiten wesentlich größer werden, ist diese Tatsache beim Sintern auch durchaus verständlich. Es wurde gezeigt, daß die dominierende Rolle des Kobalt im Gegensatz zum Eisen, Nickel und Kupfer als schmelzender Bestandteil beim Sintern der Wolframkarbidhartmetalle darin besteht, daß bei höherer Temperatur etwas Wolframkarbid im Kobalt aufgelöst und beim Abkühlen wieder dergestalt ausgeschieden wird, daß damit die Herstellung eines durchlaufenden Wolframkarbidgerüstes möglich ist. Beim Eisen und Nickel bleibt dagegen zuviel Karbid in Lösung, während beim Kupfer ein entsprechender Vorgang wegen Mangels an Löslichkeit nicht möglich ist.

Der Einfluß der Fritt- und Sintervorgänge auf die technologischen, insbesondere Festigkeitseigenschaften.

17. Im vorhergehenden waren als Beobachtungsgrundlagen hauptsächlich solche der Struktur oder der physikalischen Eigenschaften herangezogen worden und Festigkeitsbegriffe nur in allgemeiner Form verwendet worden. Jetzt sollen Festigkeitseigenschaften noch etwas näher beleuchtet werden, die natürlich in ihrer speziellen Form im Laufe der Entwicklung für die Erkenntnis der Natur der synthetischen Körper grundlegend wichtig waren und für den Endeffekt der Verwendung von der größten Bedeutung sind. Noch einmal sei darauf hingewiesen, daß in den porösen, mit teilweise sehr stark als Kerb wirkenden Spalten durchsetzten synthetischen Metallkörpern bestimmte Festigkeitseigenschaften teilweise einen anderen Sinn haben als bei regulinischen Körpern (6, 51). In etzteren tritt z. B. der Bruch ganz überwiegend innerkristallin auf, bei den synthetischen Körpern wird besonders in den frühen Stadien der Frittung infolge der hohen lokalen spezifischen Belastungen an den Sekundärteilgrenzen der Bruch zwischen den Sekundärteilen erfolgen. Infolgedessen mißt ein bestimmter Wert der Zugfestigkeit hier vielmehr die Adhäsion der Teilchen und nicht den Formänderungswiderstand wie bei regulinischen Körpern. Die Härte ist bei den synthetischen Körpern eine komplizierte Funktion von Adhäsion der Sekundärteilchen, Porenvolumen und Formänderungsvermögen.

Bezüglich des Wirkens des Pressens ist anzumerken, daß Erhöhung des Preßdruckes immer einsinnig auf Dichte, Zugfestigkeit und Härte erhöhend wirkt.

Der Einfluß der Temperatur beim Fritten auf die Eigenschaften ist aus der schematischen Fig. 20 zu ersehen, die alle bis jetzt bekannten Gesetzmäßigkeiten zusammenfaßt (1). Entsprechend dem in Ziffern 11 und 13 Gesagten müssen wir die verschiedenen Temperaturabhängigkeiten entsprechend den verschiedenen Auswirkungen des Vorpreßdruckes unterscheiden. In Fig. 20a ist die Druckstufe 1 und 2 aus Ziffer 13 als gleichsinnig wirkend zusammengefaßt. In Fig. 20b die Druckstufe 3, in Fig. 20c die Druckstufe 4 dargestellt. Bei geringen Drucken steigt im Temperaturbereich steigender Adhäsion (Stufe 1) oder steigender Adhäsion mit oberflächlicher Rekristallisation (Stufe 2) Dichte, Härte, Festigkeit einsinnig, im Bereich der spontanen Kornvergrößerung kann die Festigkeit absinken, sie muß es aber nicht. Was geschieht, hängt vom Ausmaß der Kornvergröberung ab. Der elektrische

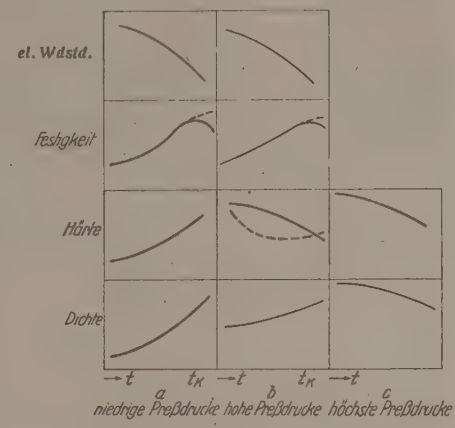


Fig. 20. Eigenschaften gefritteter Metallkörper (el. Wdstd., Festigkeit, Härte, Dichte) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Frittemperatur t bei verschiedenen Preßdrucken. t_K Temperatur der Kornvergröberung.

Widerstand fällt überall. Bei Druckstufe 3 kann die Härte im Bereich der Adhäsion und hier stattfindender Rekristallisation einsinnig fallen, wenn die Rekristallisation überall überwiegt. Sie kann fallen und steigen, wenn erst die Rekristallisation (bzw. die Kristallerholung), dann die Adhäsion überwiegt. Die Festigkeit reagiert bei tieferen Temperaturen nur auf die Adhäsion und steigt deshalb hier immer, ebenso die Dichte; beide hängen von der durch die Verformung erzielten Verfestigung nicht ab. Im Bereich des Grobwachstums kann auch hier die Festigkeit steigen oder fallen. Der elektrische Widerstand nimmt auch hier immer ab. Bei sehr hohen Drucken (4) fällt infolge Überwiegens der Rekristallisation die Härte immer, die Dichte fällt hier ebenfalls, wobei anzunehmen ist, daß hier die eingeschlossenen Gase oder die besonders hohen inneren Spannungen eine Aufweitung der Körper bei Temperaturerhöhung bedingen.

Beim Sintern — das ist technisch besonders wichtig — gibt es ebenfalls ein Maximum der Festigkeit in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und damit der Korngröße (64), abgesehen von den hier wichtigwerdenden spezifischen Einflüssen des Zustandsdiagrammes.

Die mehr komplexen Festigkeitseigenschaften, wie z. B. die Kerbzähigkeit und die Dauerfestigkeit (65) sind erst am Beginn ihrer Untersuchung und erlauben noch keine sehr weit gehenden Schlüsse.

Zusammenfassung.

18. Im vorstehenden wurde besonderer Wert auf eine Darstellung gelegt, wie sich die Kenntnis der Realstruktur von Oberflächen mit den bisherigen metallkeramischen Formulierungen ver-

einen läßt. Es treten als wichtig hervor die Oberflächenrauhigkeiten verschiedener Art und die Beladung mit Verunreinigungen, ihre Beseitigung, sowie die Bewegungsmöglichkeiten an Oberflächen. Ihre Diskussion läßt die große Mannigfaltigkeit der möglichen Vorgänge erschließen, zeigt jedoch, daß auch hier wieder die Hauptgruppen von Bindungsvorgängen, nämlich adsorptive Adhäsion sowie Platzwechsel und Kornwachstum beim Fritten, dazu Löslichkeitsgleichgewichte beim Sintern zur Beschreibung der Erscheinungen ausreichen.

Schrifttum.

1. F. Sauerwald, Metallwirtsch. **20**, 649, 671 (1941).
2. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); **98**, 6, 263 (1942).
3. W. Dawihl, Stahl u. Eisen **61**, 909 (1941).
4. Vgl. F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922); Z. Metallkunde **16**, 41 (1924).
5. Vgl. hierzu E. J. Kohlmeyer, Metallwirtsch. **21**, 102 (1942); F. Skaupy, Metallwirtsch. **21**, 64, 597 (1942).
6. F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **31**, 18 (1925).
7. H. Kühl und W. Knothe, Chemie d. hydraul. Bindemittel (Leipzig 1935); E. Baur, Keramik (Dresden und Leipzig 1923), 27.
8. In Anlehnung an H. Lüpfert, Feinmechanik und Präzision **50**, 21, 49 (1942), sowie M. J. Herenguel, L'usine **51**, 35 (1942).
9. R. Brill, Z. Kristallogr. **68**, 401 (1928).
10. C. Goetzel, Dr.-Dissertation, Columbia Univ. 1939.
11. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 222 (1941).
12. Iron Age 24 (1941), v. 17. 4.
13. Steel **108**, 76 (1941); vgl. a. I. Wulff, Iron Age **148**, 29, 100 (1941).
14. A. H. Allen, Steel **104**, 43 (1939).
15. v. Borries, Stahl u. Eisen **61**, 731 (1941).
16. M. v. Ardenne, Z. Physik **117**, 687 (1941).
17. L. Graf, Z. Elektrochem. **48**, 184 (1942).
18. F. Sauerwald und W. Globig, Z. Metallkunde **25**, 33 (1933).
19. W. G. Burgers, Physica **5**, 313 (1938); vgl. a. A. Smekal i. Hdb. d. Physik **24**, H. 2, S. 827.
20. R. Fricke, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941); Z. physik. Chem. Abt. A **52**, 284 (1942).
21. F. Sauerwald, Lehrb. d. Metallkunde (Berlin 1929), 8.
22. Vgl. Th. Schoon, Z. Elektrochem. **44**, 498 (1938); K. Molière, Z. Elektrochem. **46**, 514 (1940); A. Gott, Ann. d. Physik **41**, 536 (1942).
23. Z. B. Z. Physik **7**, 13 (1921); vgl. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, 11. Aufl. III.$_1$, 589. Weitere Literatur s. i. A. Smekal (19).
24. Ann. d. Physik **29**, 211, (1937); vgl. a. G. P. Thomson, Philos. Mag. [7] **18**, 640 (1934).
25. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **34**, 565 (1938).
26. Proc. phys. Soc. London **48**, 723 (1936).
27. Naturwiss. **29**, 780 (1941).
28. O. Schmidt, Z. Elektrochem. **39**, 824 (1923).
29. B. v. Borries und E. Ruska, Naturwiss. **27**, 581 (1939).
30. R. W. Schmidt, Kolloid-Z. **102**, 15 (1943).
31. K. Neumann, Z. Elektrochem. **44**, 474 (1938).
32. J. Franklin Inst. **217**, 543 (1934).
33. F. Sauerwald, Z. Metallkunde **20**, 227 (1928).
34. Z. Elektrochem. **48**, 601 (1942).
35. Vgl. zuletzt Jauncey und Bruce, Physic. Rev. [2] **51**, 1061 (1937).
36. Vgl. G. Tammann, Lehrb. d. Metallkunde (Leipzig 1932), 4. Aufl., S. 96.
37. F. Sauerwald, Kolloid-Z. **42**, 241 (1927).
38. Ähnliche Bedingungen wurden z. B. v. I. E. Lennard-Jones, Proc. physic. Soc **52**, 42 (1940) für allerdings etwas andere Begrenzungen formuliert.
39. Z. B. K. Yamaguchi; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **11**, 151 (1929).
40. C. Benedicks, Kolloid-Z. **91**, 217 (1940).
41. Metals and Alloys **9**, 23 (1938).
42. Vgl. zuletzt F. Sauerwald, Arch. Eisenhüttenwes. **16**, 269 (1942/43).
43. F. Sauerwald, Z. Elektrochem. **29**, 79 (1923); Z. Physik **41**, 355 (1927).
44. Z. B. E. Schmid und G. Wassermann, Z. Metallkunde **23**, 242 (1931).
45. Z. Metallkunde **34**, 116 (1942).
46. Hardy, Met. Co. und C. G. Goetzel, ref. Chem. Zbl. **42** II, 2847.
47. W. Seith und G. Küpferle, Z. Metallkunde **29**, 218 (1937); O. Werner, Z. Metallkunde **27**, 215 (1935).
48. G. Tammann und Q. A. Mansuri, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 119 (1923).
49. W. Baukloh und G. Henke, Metallwirtsch. **18**, 59 (1939); vgl. a. H. Esser, Arch. Eisenhüttenwes. **4**, 199 (1930/31).
50. C. G. Goetzel, Heat Treat. Forg. **27**, 80 (1941).
51. F. Sauerwald und St. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33 (1932).
52. F. Krupp, A.-G., ref. Chem. Zbl. **1941** II, 111; vgl. a. Kohle und Eisenforschung, Chem. Zbl. **1942** II, 2639.
53. I. Hampel, Z. Elektrochem. **48**, 82 (1942).
54. F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
55. Vgl. U. Dehlinger und F. Giesen, Physik. Z. **35**, 862 (1934).
56. G. Masing, Handbuch d. Metallphysik III. II. T. (Leipzig 1941), 32, vgl. a. Metallwirtschaft **21**, 77 (1942).
57. Z. physik. Chem. Abt. B **13**, 316 (1931).
58. Vgl. a. W. Geiß und I. A. M. van Liempt, Z. Metallkunde **16**, 317 (1924); S. Herzrücken und Z. Golubenko, J. techn. Physik. **8**, 1219 (1938).
59. Z. physik. Chem. Abt. B **24**, 75 (1934).
60. F. Sauerwald, Z. Elektrochem. **29**, 81 (1923).
61. F. Sauerwald, Lehrb. d. Metallkunde (Berlin 1929), 135.
62. F. Sauerwald und J. Hunczek, Z. Metallkunde **21**, 22 (1929).
63. Kolloid-Z. **98**, 92 (1942); vgl. a. W. Dawihl, Z. techn. Physik **21**, 341 (1940).
64. O. Meyer und W. Eilender, Arch. Eisenhüttenwes. **11**, 545 (1938).
65. Goetzel und Seelig, Mechan. Work, Engng. News-Rec. **108**, 196 (1940).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Zur Systematik der Aggregatzustände.

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 14. April 1943)

Die uralte, einstmals klare und eindeutige Einteilung der Aggregatzustände in fest, flüssig und gasförmig ist etwa in den drei letzten Jahrzehnten in ständig anwachsende Schwierigkeiten geraten. So erschien es zeitgemäß, der Definition des festen Aggregatzustandes einen, von seinem ursprünglichen Sinn abweichenden und nicht überall widerspruchslos aufgenommenen Inhalt zu geben. Der Anstoß zu solchen Revisionsbestrebungen erfolgte vor allem durch die mit Hilfe der Röntgenuntersuchungen neu gewonnenen Einblicke über den molekularen Aufbau des festen Zustandes sowie durch die Erkenntnis über die, die längste Zeit hindurch abgeleugnete, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, einschließlich der Frittungsvorgänge und die mit diesen Erscheinungen im nahen Zusammenhang stehenden Vorgänge der Selbstdiffusion innerhalb fester Körper.

Die Ursache für die auf diesem Gebiete aufgetauchten Unsicherheiten in den Definitionen liegt einmal darin, daß sich als Charakteristik des festen Zustandes (und Analoges gilt auch teilweise für die übrigen Aggregatzustände) zwei völlig verschiedene Merkmale anbieten: Das eine Merkmal betrifft eine durch eine periodische Wiederkehr gekennzeichnete Ordnung in der räumlichen Anordnung der Moleküle, Atome oder Ionen bzw. der Lagen, um welche sie pendeln, also ein Zustand, wie er etwa in den Kristallgittern verkörpert ist; das andere für eine Definition in Betracht kommende Merkmal ist die ortsfeste — also starre — Lagerung der Moleküle, Atome oder Ionen bzw. der Lagen, um welche sie pendeln.

Als Kennzeichen des festen Zustandes wurde das erstere Merkmal insbesonders von Tammann gewählt und mit großem Erfolg propagiert. Danach ist man dann berechtigt, einen Körper als fest zu bezeichnen, wenn die Lagerung seiner Atome einen hohen, womöglich maximalen Ordnungsgrad aufweist. Es wären hier auch flüssige Kristalle einzuordnen, wenn sie der obigen Bedingung entsprechen, hingegen ist ein amorpher Körper, wie etwa ein Stück festes Glas oder ein Opal selbst bis zum absoluten Nullpunkt herab nicht unter die festen Körper, sondern unter die Flüssigkeiten einzureihen. Uns scheint, daß bei dieser Definition die Bezeichnung „fest" in einer Weise verwendet wird, daß sie unter Umständen das gerade Gegenteil von ihrer ursprünglichen und heute im allgemeinen Sprachgebrauch üblichen Bedeutung bezeichnet.

Anders ist es mit der Identifizierung des festen Zustandes mit einer ortsfesten Lagerung der Moleküle bzw. Atome und Ionen. Ein solcher Zustand wirkt sich in Eigenschaften aus, welche sich durchaus mit den auf den verschiedensten Gebieten (auch auf dem chemischen) übernommenen Vorstellungen vom festen Zustand decken. Eine solche Definition des festen Zustandes ist zweckmäßig, sie ist begrifflich richtig und wird auch von uns ausschließlich verwendet. Um aber im Hinblick auf die anders gearteten Definitionen keine Mißverständnisse aufkommen zu lassen, wollen wir die Bezeichnung „fest" überhaupt möglichst vermeiden und durch die Bezeichnung „starr" ersetzen. Unsere Definition des starren Zustandes wird dann wohl zu einer unanfechtbaren Selbstverständlichkeit.

Ein weiterer Umstand, der in der letzten Zeit immer mehr zu einer Überprüfung der alther übernommenen Aggregationsbegriffe drängte, war die sich andauernd vertiefende Erkenntnis, daß unsere klassischen modellmäßigen Vorstellungen über den starren, flüssigen und gasförmigen Zustand nur idealisierten Grenzfällen entsprechen, während die uns realer Weise begegnenden Zustände tatsächlich Übergänge zwischen solchen idealen Grenzfällen darstellen. Die umfassendste und folgerichtigste Würdigung dieses Umstandes wurde in allerjüngster Zeit von Wo. Ostwald[1]) vorgenommen, in dem dieser für die idealisierten Grenzfälle den Begriff der Stasen, für die dazwischenliegenden Übergangszustände den Begriff der Aggregations- bzw. Ordnungs-Metastasen prägte. Diese Betrachtungsweise bleibt unberührt von der Tatsache, daß das Kontinuum von Metastasen, welches zwei Stasen gleichsam wie eine Brücke miteinander verbindet, häufig infolge eines diskontinuierlichen Sprunges an irgendeiner Stelle (wie es z. B. das Schmelzen oder Verdampfen darstellt) nicht in seinem ganzen Verlauf realisierbar ist. In einem solchen Fall stellt irgendein Teil des zwei verschiedene Stasen verbindenden kontinuierlichen Überganges gewissermaßen eine mehr oder minder breite „Mischungslücke" dar*).

Wir haben vorhin als definitionsgemäßes Merkmal des starren Zustandes die ortsfeste Lagerung der Atome des Aggregates angenommen.

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).

*) Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit sind zu diesen Fragen die grundlegenden Ausführungen von K. Schäfer, Chemie **56**, 99 (1943), veröffentlicht worden.

Je größer die Zahl der Atome ist, welche sich in einem gegebenen Zeitpunkt im Zustande einer aperiodischen Bewegung befindet, desto größer ist die „Beweglichkeit" und desto mehr entfernt sich der Zustand dieses Aggregates von dem idealen starren Zustand. Der ideale starre Zustand kann überhaupt nur bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt bestehen, bei diesem muß er aber immer vorliegen. Für die Definition des dem idealen starren Zustand extrem entgegengesetzt liegenden Zustandes bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Der dem idealen starren Zustand extrem gegenüber liegende Zustand ist dann erreicht, wenn alle Moleküle (Atome, Ionen), welche als die molekularen Bausteine des Aggregates anzusprechen sind, sich aperiodisch bewegen, wobei auch eine gegenseitige ortsfeste Fixierung zweier oder mehrerer dieser molekularen Einheiten sich nicht mehr ereignen soll. Damit wäre als anderer Grenzfall der Zustand einer idealen Flüssigkeit festgelegt, in welcher die Merkmale des starren Zustandes (gegenseitige ortsfeste Fixierung der molekularen Einheiten) bereits völlig verschwunden sind und die Merkmale des gasförmigen Zustandes (größere kraftfeldfreie Räume zwischen den molekularen Einheiten) noch nicht vorhanden sind. Der „Beweglichkeitsgrad" ($= \lambda$) irgendeines die Merkmale des starren Zustandes zum Teil aufweisenden Aggregates (Metastase starr/flüssig), wäre dann definiert durch den Anteil der insgesamt vorhandenen Anzahl molekularer Einheiten, die in einer aperiodischen Bewegung begriffen sind. Der „Beweglichkeitsgrad" wäre dann für den idealen starren Zustand $= 0$ und wäre für den idealen flüssigen Zustand zweckmäßigerweise $= 1$ zu setzen. Es wäre damit der „Beweglichkeitsgrad" auch identifiziert mit demjenigen Anteil der insgesamt vorhandenen Anzahl molekularer Einheiten, welche in „Selbstdiffusion" begriffen sind. Da man über das Ausmaß der Selbstdiffusion[2]) bei verschiedenen Stoffen auch in der Abhängigkeit von der Temperatur bereits recht gut Bescheid weiß, und da insbesondere van Liempt[3]) auch Rechenverfahren gezeigt hat, um aus experimentell gut zugänglichen Daten die Größe der Selbstdiffusion zu berechnen, so handelt es sich hier um eine für den praktischen Gebrauch recht zweckmäßige Größe.

Der eben definierte „Beweglichkeitsgrad" bestimmt auch in entscheidender Weise das chemische Reaktionsvermögen der festen Stoffe, einschließlich der Frittungsvorgänge[4]). Ist bei verschiedenen Stoffen der Beweglichkeitsgrad gleich Null, so kann es zwischen ihnen zu keiner chemischen, noch sonstigen Wechselwirkung kommen und wenn die übrigen Umstände noch so günstig wären. Das „Corpora non agunt nisi fluida" gilt auch heute nach wie vor für die ideal starren Körper. Das Zustandekommen und die Geschwindigkeit solcher Reaktionen ist außer von einer ausreichenden Affinität und einer hinreichenden Annäherung der Reaktionspartner auch von der Größe des Beweglichkeitsgrades abhängig (Tammann). Bringt man mit Fischbeck[5]) die Reaktionsgeschwindigkeit (= die in der Zeiteinheit chemisch umgesetzte Menge $= i$) auf einen dem Ohmschen Gesetz nachgebildeten Ausdruck, also $i = \Delta c/\Sigma W$, wobei Δc die treibende Affinitätskraft und ΣW die Summe aller sich dem Reaktionsablauf entgegenstellenden Widerstände ist, so stellt der Beweglichkeitsgrad den reziproken Wert eines wichtigen in ΣW enthaltenen Summanden dar. In bezug auf das chemische Reaktionsvermögen kommt also dem von uns definierten Beweglichkeitsgrad der Charakter einer Leitfähigkeit des Reaktionsablaufes zu. Im Zusammenhang damit wird für den von uns definierten Beweglichkeitsgrad auch der Ausdruck „Auflockerungsgrad"[6]) verwendet.

In vieler Hinsicht recht verlockend ist es, den Beweglichkeitsgrad, wie es oben geschehen ist, statt durch eine Verhältniszahl ($=\lambda$) durch eine Energiegröße ($= \lambda_E$) zu definieren, welche den Mehrgehalt an Energie bedeutet, den der betrachtete Zustand im Vergleich zu dem unter gleichen Umständen stehenden, jedoch durch eine ortsfeste Bindung aller Moleküle gekennzeichneten fiktiven Zustand hätte. Da außer dem Beweglichkeitsgrad auch die anderen Bestimmungsstücke der Aggregate wie der Ordnungsgrad und der Dispersitätsgrad (vgl. weiter unten) sich ebenfalls in dem Energiemaße ausdrücken lassen, so ergibt eine solche Definition wertvolle Vergleichsmöglichkeiten. Lichtenecker[7]) hat auf Grund der Kenntnis des Wärmeinhaltes eines Aggregates vor und nach dem Schmelzen und unter Benutzung von Vorstellungen aus der Theorie der Freiheitsgrade sowie unter der Annahme, daß bei den von ihm behandelten Stoffen im flüssigen Zustand bereits bei der Schmelztemperatur $\lambda = 1$ ist, für eine große Zahl fester Aggregate bei der Schmelztemperatur zunächst

[2]) Eine Zusammenfassung über die Diffusion in Metallen gibt W. Seith, Chemie **56**, 21 (1943).

[3]) J. A. M. van Liempt, Z. Physik **96**, 534 (1935) u. a. O.

[4]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98**, 263 (1942).

[5]) K. Fischbeck, Z. Elektrochem. **40**, 517 (1934) u. a. O.

[6]) G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Wien 1943), 389.

[7]) K. Lichtenecker, Z. Elektrochem. **49**, 174 (1943).

das λ_E und daraus das λ berechnet. Es ergibt sich unter diesen Voraussetzungen $\lambda = (Q - {}^1/_2 E)/({}^1/_2 E)$, wobei Q den Wärmeinhalt bedeutet, den ein Mol des Stoffes von dem absoluten Temperaturnullpunkt bis vor Eintritt des Schmelzens aufnimmt, und E die gesamte Wärmeenergie von einem Mol des geschmolzenen Stoffes bei der Schmelztemperatur. So wurde beispielsweise in bezug auf die festen Metalle bei ihrer Schmelztemperatur gefunden bei Lithium ($t = 184°$): $\lambda = 0{,}524$, bei Natrium ($t = 97{,}7°$): $\lambda = 0{,}544$, bei Kalium ($t = 63{,}6°$): $\lambda = 0{,}554$, bei Rubidium ($t = 39°$): $\lambda = 0{,}572$ und bei Cäsium ($t = 28{,}5°$): $\lambda = 0{,}590$. Es fällt zunächst auf, daß die λ-Werte sehr hoch sind; bei den Alkalimetallen wären also 52—59 Proz. aller vorhandenen Atome im Zustande einer aperiodischen Bewegung (also bereits „vorgeschmolzen"), bevor der eigentliche Schmelzvorgang, also der diskontinuierliche Übergang in den flüssigen Zustand erfolgt. Es fällt ferner auf, daß die λ-Werte für die verschiedenen festen Alkalimetalle bei ihren Schmelztemperaturen nicht allzu sehr auseinanderliegen, sie bewegen sich in den Grenzen $\lambda = 0{,}52$ bis $0{,}59$. Dies steht im Einklang mit der auf dem Boden der Reaktionskinetik fester Stoffe entstandenen Vorstellung, daß sich chemisch ähnliche feste Stoffe bei ihrer Schmelztemperatur in „übereinstimmenden Zuständen" befinden, und daß man auch zu untereinander übereinstimmenden Zuständen gelangt, wenn man die verschiedenen, jedoch chemisch ähnlichen Stoffe bei solchen verschiedenen Temperaturen vergleicht, die für jeden der betrachteten Stoffe der gleichen Bruchteile ($= \alpha$), der in absoluter Zählung ausgedrückten Schmelztemperatur ist [Tammann[8])]. Von Lichtenecker wurde das λ (der Wert ist nachfolgend der Stoffbezeichnung in Klammern beigefügt) bei den Schmelztemperaturen für folgende Metalle berechnet: Pb (0,544), Cu (0,532), Ag (0,52), Mg (0,52), Cd (0,410), Al (0,40), Ca (0,392), Zn (0,386), Hg (0,384) und Sn (0,272) ferner für die Salze AgCl (0,336), NaCl (0,282). Von den in dieser Weise untersuchten organischen Stoffen zeichnet sich Azeton durch den verhältnismäßig hohen Wert $\lambda = 0{,}302$ aus, wohingegen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (und auch das Eis) meist einen von Null praktisch nicht verschiedenen λ-Wert besitzen. Bei diesen Stoffen ist die Neigung, Metastasen starr/flüssig zu bilden, gering. Immerhin wäre es bei manchen organischen Stoffen, insbesonders aber bei dem Wasser ratsam, die Berechtigung zu prüfen, inwieweit die Annahme $\lambda = 1$ für den flüssigen Zustand bei der Schmelztemperatur berechtigt ist. Sehr erwünscht wären auch Angaben über die λ-Werte der wichtigsten Metalloxyde.

Die voranstehende Betrachtungsweise braucht sich nicht auf die Feststellung der λ-Werte bei der Schmelztemperatur zu beschränken, sondern sie kann in der Richtung gegen die tieferen Temperaturen Aussagen über ihren Gesamtverlauf machen. Bezeichnen wir mit U den gesamten Wärmeinhalt eines Moles eines Stoffes, so setzt sich dieser aus 4 Summanden zusammen, es ist also $U = \mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{III} + \mathrm{IV}$ und dem entsprechend die spezifische Wärme $= dU/dT = \mathrm{I}' + \mathrm{II}' + \mathrm{III}' + \mathrm{IV}'$. Hierin möge I die Energie bedeuten, welche den Molekülen infolge der Schwingung zukommt, die also in tieferen Temperaturgebieten gegenüber den anderen bei weitem überwiegen wird und sich durch die Debye-Funktion darstellen läßt; der Grenzwert, dem I' pro molekularer Schwingungseinheit zustrebt, ist $3R$. Es möge ferner II die Energie bedeuten, welche infolge der thermischen Ausdehnung gegen die Anziehungskräfte der Moleküle aufgebracht werden muß, und III die Energie, welche für etwaige Modifikationsumwandlungen (auch solche höherer Ordnung) zugeführt werden muß. Die Differenz dieser 3 Summanden gegenüber dem beobachteten Verhalten gibt die Größe IV, welche wir identisch mit der vorhin definierten Größe λ_E setzten und welche diejenige Energie bedeutet, welche die in Selbstdiffusion befindlichen Moleküle mehr haben als die ortsfest gebundenen, schwingenden Moleküle. Eine weitere Stütze dieses Verfahrens ergibt sich durch den Umstand, daß die Temperaturabhängigkeit des $\lambda = A \cdot e^{-Q/RT}$ sein muß, wobei Q die mit λ_E in Beziehung stehende Ablösearbeit bedeutet.

2. Die vorangehend durch den Beweglichkeitsgrad ($= \lambda$) definierte Beweglichkeit bietet in ihren praktischen Anwendungen und Auswirkungen fraglos manche Vorteile. Nachteilig bleibt der Umstand, daß sie lediglich die Beweglichkeitscharakteristik auf dem Wege von dem ideal starren zu dem ideal flüssigen Zustand zu geben gestattet, darüber hinaus aber auf dem Wege zu dem gasförmigen Zustand versagen muß. Wenn auch diese umfassende Fragestellung in dem Zusammenhang, in welchem die vorliegende Mitteilung erscheint, von geringem Interesse ist, so sei hierzu doch das folgende bemerkt: Als die beiden hier festzusetzenden Grenzzustände der Beweglichkeit wird man auf der einen Seite wieder den idealen starren, auf der anderen Seite jedoch den idealen gasförmigen Zustand setzen müssen, dessen Atome oder Moleküle gleich denjenigen sind, welche man auch als die molekulare Einheit annehmen kann, aus denen sich das starre Aggregat aufbaut.

Als Maß für die freie Beweglichkeit könnte

[8]) G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. III. Chemie etc. **1930**, Nr. 5, 227.

nun derjenige Anteil ($= \lambda_E$) der Gesamtenergie gelten, die gegen die zwischen den Molekülen wirkende Attraktionskräfte aufgebracht werden müßte, um aus dem ideal starren Zustand, wie er bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt vorliegt, den betrachteten Zustand zu erhalten. Bezeichnet man den dem idealen gasförmigen Zustand zukommenden Wert von Λ_E mit Λ'_E, so eignet sich auch der Quotient Λ_E/Λ'_E als Beweglichkeitscharakteristik, welche sich in den Grenzen Null (ideal starrer) bis 1 (ideal gasförmiger Zustand) bewegen kann.

Wir haben uns in den vorangehenden Ausführungen zu der Ansicht bekannt, daß für die Frage, als was für ein Aggregatzustand (starr oder flüssig oder gasförmig bzw. dazwischen liegende Aggregations-Metastasen) eine Anhäufung von Molekülen anzusprechen ist, lediglich das Ausmaß der ortsfesten Lagerung (bzw. der Beweglichkeit) der Moleküle maßgebend sein soll. Eine solche Ausschaltung der Frage nach dem Ausmaß der Ordnung (bzw. Unordnung) der Moleküle bei der Festlegung der Bezeichnung des Aggregatzustandes bedeutet selbstverständlich nicht eine Leugnung der Tatsache, daß wir in dem Unordnungsgrad einen zweiten, dem Beweglichkeitsgrad ebenbürtigen Parameter, zur Kennzeichnung des Aggregatzustandes besitzen. Da eine Definition des Unordnungsgrades wohl immer ein Ausdruck für die Größe der Abweichungen der Molekülla gen von einer idealen Ordnung sein wird, so steht sie primär nicht auf dem Boden der physikalischen oder chemischen Prinzipien, sondern auf demjenigen der Stereogeometrie. So wäre es beispielsweise denkbar, den Abstand, den ein Molekül im Mittel von der ihm in einem ideal geordneten Gitter zukommenden Stellung einnimmt, als Maß für den Unordnungsgrad zu wählen, wobei allerdings noch zusätzliche und untereinander verschiedene Vereinbarungen über die in periodischer und aperiodischer Bewegung befindlichen Moleküle so wie über die zum Vergleich herangezogene Fiktion des ideal geordneten Gitters getroffen werden müßten. Die grundsätzlichen und die praktischen Schwierigkeiten mehren sich, wenn man auch hier eine Energiegröße — etwa den Energieunterschied zwischen den betrachteten und dem ideal geordneten Gitter — zur Grundlage der Definition des Unordnungsgrades wählt. Günstig ist der Umstand, daß es sich hierbei um recht erhebliche Energiewerte handeln kann; so hat Fricke[9]) für ein pyrophores, also mit starken Ordnungsfehlern behaftetes Eisen mit einer mittleren Abweichung der Fe-Atome von der Normallage im Betrage von 0,06 Å, gegenüber dem stabilen (also hier in erster Näherung als geordnet anzusehenden) Zustande, kalorimetrisch einen Mehrgehalt an gesamter Energie von 1400 cal pro Gramm-Atom Fe beobachtet; ein aus frisch hergestelltem amorphem α-Eisen(III)-oxydhydrat durch vorsichtiges Entwässern hergestelltes α-Eisen(III)-oxyd zeigte gegenüber dem stabilen Zustand sogar einen Mehrgehalt an Energie von 13000 cal Mol [Fricke[10])]. Als experimentelle Methode zur Beurteilung des Unordnungsgrades kommt den röntgenoskopischen Untersuchungen eine überragende Bedeutung zu. Praktisch werden die Aussagen über den Ordnungsgrad nicht weiter gehen, als sie den Röntgenogrammen entnommen werden, und diese werden sich meist auf eine, auf die vergleichsweise Betrachtung der Interferenzverbreiterungen gegründete, qualitative Aussage beschränken.

Als ein dritter einen Aggregatzustand kennzeichnender Parameter, der mit den beiden vorher genannten in eine Reihe zu stellen ist, sei der Dispersitätsgrad genannt. Auch für dessen Definitionen bieten sich außer der Angaben über die Teilchenzahl, Energiegrößen an, denen der Mehrgehalt an Energie im dispersen Zustand gegenüber demjenigen des Einkristalls zugrunde liegt.

Wenn auch die Charakteristik eines gegebenen Aggregatzustandes durch wohldefinierte zahlenmäßige Angaben der vorangehend aufgezählten drei Parameter derzeit weder üblich noch auch in vieler Hinsicht möglich ist, so vermag doch eine mehr qualitative Abschätzung dieser Werte, die sich fast immer ohne prinzipielle Unsicherheiten durchführen läßt, zu einer Ordnung und gegenseitigen Bezugsetzung der hier in Betracht kommenden Stasen und Metastasen zu führen und eine eindeutige Einordnung irgendeines gegebenen Aggregates vorzunehmen.

In der Fig. 1 sind der „Unordnungsgrad" (als Abszisse) und die „Beweglichkeit" (als Ordinate) eines Koordinatensystems aufgetragen. Der Ursprung des Koordinatensystems (Punkt A) stellt also den Nullpunkt der Zählung dar und bildet diejenigen Zustände ab, in welchem „Unordnungsgrad" und „Beweglichkeit" ein Minimum besitzen, also der Zustand einer idealen Ordnung bei vollkommen ortsfester Lagerung der Moleküle vorliegt. Diesem Zustand entsprechen die fehlerfreien Kristalle (allenfalls aber auch andere vollkommene Molekülordnungen) bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt. Da der absolute Temperatur-Nullpunkt unerreichbar ist, kann auch eine vollkommen strenge Realisierbarkeit eines solchen Zustandes in Frage gestellt werden. Praktisch wird er auch noch bei Tem-

[9]) R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 60 (1937).

[10]) R. Fricke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 138 (1937).

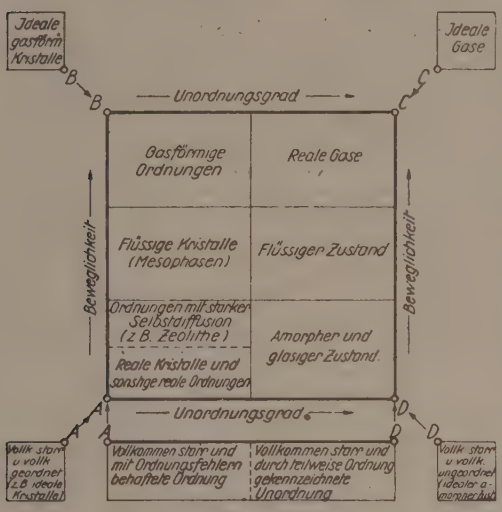


Fig. 1

peraturen, die nicht allzu weit von dem absoluten Temperatur-Nullpunkt entfernt sind (z. B. Zimmertemperaturen und höher) bei geeigneter Stoffwahl bestehen können.

Bewegt man sich längs der Geraden von *A* nach *D*, so wird unter Aufrechterhaltung der vollkommenen Starrheit (= ortsfesten Lagerung der Moleküle) der Unordnungsgrad immer mehr zunehmen, bis schließlich in dem Punkte *D* der Zustand der vollkommenen Unordnung erreicht wird. Der Punkt *D* entspricht also dem ideal amorphen (allenfalls glasartigen) Zustand bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt. Ganz abgesehen von der Frage nach der Erreichbarkeit des absoluten Temperatur-Nullpunktes ist auch sonst bei irgendeiner realen Temperatur ein solcher, jedweder Ordnung barer, ideal amorpher Zustand bis jetzt niemals festgestellt worden [Glocker und Hendus[11])].

Bewegt man sich längs der Geraden von *D* nach *C* (z. B. infolge Temperatursteigerung), so wird unter Aufrechterhaltung der vollkommenen Unordnung die Beweglichkeit dauernd zunehmen. Es wird wohl immer durch ein Kontinuum von Zwischenzuständen hindurch der als „flüssig" anzusprechende Zustand erreicht, der um so viskoser wird, je mehr die Beweglichkeit abnimmt. Zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustand liegt in dem Kontinuum der Zwischenzustände eine Lücke, indem der Verdampfungsvorgang einen diskontinuierlichen Sprung darstellt. In dem Dampf(Gas)-Zustand können die Moleküle noch beachtliche Kraftwirkungen aufeinander ausüben, die bei etwa immer weiter ansteigender Temperatur immer weniger in das Gewicht fallen, bis schließlich bei *C* der (allerdings wohl theoretisch auch niemals vollkommen erreichbare) ideale Gaszustand angenommen werden muß.

Bewegt man sich längs der Geraden von *A* nach *B*, so wird unter Aufrechterhaltung der vollkommenen Ordnung eine immer größere Beweglichkeit der Moleküle eintreten, deren Auswirkung man sich in dem hier betrachteten Grenzfall wohl am besten als Platzwechselvorgang vorstellt. Dieser Weg führt in das Gebiet der flüssigen Kristalle, für die im Idealzustand die Fiktion einer vollkommenen Ordnung bei vollkommener gegenseitiger Verschiebbarkeit der Moleküle anzunehmen ist. Der in der eingeschlagenen Richtung erreichbare äußerste Grenzfall (der in der Fig. 1 mit *B* bezeichnete Punkt) ist ein Zustand, den man als „gasförmigen Kristall" bezeichnen könnte; er würde einem Gas entsprechen, dessen Moleküle in den den Gitterpunkten eines Kristalls entsprechenden Orten in solcher Weise und in solchen Zeitintervallen elastisch zusammenprallen, daß diese Ordnung immer wieder aufrecht erhalten bleibt; das Fortbestehen eines solchen Zustandes auch nur während kurzer Zeiten und auch nur näherungsweise (Verschiebung von *B* gegen *C*) hat selbstverständlich nur eine für die Realitäten nicht mehr in Betracht kommende minimale Wahrscheinlichkeit[12]).

Weder die, durch die vier Eckpunkte *A*, *B*, *C*, *D* bezeichneten Grenzfälle, noch die diese Eckpunkte verbindenden vier Geraden entsprechen verwirklichbaren Zuständen. Für die uns begegnenden Zustände besitzen beide Parameter einen von Null und auch von dem entgegengesetzten Grenzfall verschiedenen Wert, sie bilden sich also in unserem Diagramm durch Punkte ab, welche im Inneren der Fläche und nicht in den Umgrenzungslinien liegen; die realen Zustände gehören also streng genommen alle den Metastasen an. Es wäre aber unzweckmäßig, wenn man beispielsweise die Bezeichnung „starrer" Zustand dem ideal starren Zustand (Verbindungsgerade *AD*) vorbehalten wollte. Man wird als „starr" alle diejenigen Zustände bezeichnen, welche bei einem beliebigen Unordnungsgrad eine nicht zu hohe Beweglichkeit der Moleküle aufweisen. Ist der Unordnungsgrad hierbei nicht zu groß, dann hat man das Gebiet der realen Kristalle und der sonstigen realen Ordnungen, also etwa auch die Somatoide, Organoide, Sphärite u. a. erfaßt (Feld in der linken unteren Ecke der Fig. 1); überwiegt die Unordnung, dann

[11]) R. Glocker und H. Hendus, Z. Elektrochem. 48, 327 (1942).

[12]) Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie (Leipzig 1910), I. Teil, 15.

handelt es sich um reale amorphe Zustände mit teilweisen Ordnungselementen [wie z. B. bei dem explosiblen Antimon, Hendus[13])], bzw. um glasartige Zustände bestimmter Struktureigenschaften [Dietzel[14]); Feld in der rechten unteren Ecke der Fig. 1]. Zwischen den realen, also mit Ordnungsfehlern behafteten Kristallen und dem amorphen (bzw. glasigen) Zustand wird wohl meist eine nicht realisierbare Zustandslücke bestehen, also der Übergang ineinander wird diskontinuierlich, zweiphasig (also analog den Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgängen) vor sich gehen. Indessen dürften namentlich in der Stoffklasse der Oxydhydrate[15]) (Alterungsverlauf eines amorphen Präparates) und vielleicht auch innerhalb metallischer Aggregate kontinuierliche, lückenlose Übergänge möglich sein. Die Untersuchung des Vorganges Ordnung $\rightleftarrows$ Unordnung war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Aussprachen [Borelius, Hendus und Scheufele, Hirone und Matuda, Suhrmann und Schnackenberg, Wilson u. a.[16])].

Innerhalb der vorangehend als „starr" zusammengefaßten Zustände sei noch besonders auf diejenigen Aggregate hingewiesen, welche aus zwei sich untereinander verschieden verhaltenden Molekülgattungen aufgebaut sind, wobei die eine Molekülart sich im Zustand einer weitgehenden starren Anordnung befindet, die andere jedoch eine den Flüssigkeiten durchaus vergleichbare Beweglichkeit aufweist. Ein Beispiel für den Fall, daß die starr angeordnete Molekülart in einer kristallgittermäßigen Ordnung vorliegt, sind die Zeolithe, Beispiele für eine ungeordnete Lagerung der ortsfest gebundenen Molekülart sind bei den amorphen Oxydhydratgelen zu finden. Bei beiden Beispielen sind es die Wassermoleküle, denen die hohe Beweglichkeit zukommt. Diese Beweglichkeit kann so weit gehen, daß für viele solcher Systeme die für die flüssigen Lösungen charakteristischen osmotischen Gesetze gelten, wenn man hier von der Vorstellung ausgeht, daß eine ortsfest fixierte Lösung der unbeweglichen Komponente in dem Wasser vorliegt[17]).

In welcher Höhe man innerhalb der Fig. 1 die Grenze der vorangehend besprochenen starren Zustände gegen die flüssigen Zustände setzt, kann in bezug auf die Kristalle kaum eine Meinungsverschiedenheit ergeben. Da die Zustände, deren die Kristalle fähig sind, wohl immer durch eine Zustandslücke von den den flüssigen Aggregaten zukommenden Zuständen getrennt ist, der Übergang also durch den diskontinuierlichen Schmelz- (bzw. Erstarrungs)vorgang bezeichnet ist, ist damit auch die Grenzziehung gegeben. Selbstverständlich wird in der Fig. 1 diese Grenze für verschiedene Stoffe verschieden hoch liegen, etwa bei den organischen Stoffen recht niedrig, bei den Alkalimetallen sehr hoch (vgl. S. 163). Aber auch für verschiedene Modifikationen des gleichen Stoffes (deren Zustände sich selbst bei gleichen äußeren Umständen an verschiedenen Stellen des Diagrammes abbilden werden), wird diese Grenze verschieden hoch liegen. Insbesondere muß betont werden, daß infolge des Vorliegens einer Zustandslücke, die das Gebiet des starren Zustandes nach oben zu abschließende Grenze und die für den flüssigen Zustand nach unten zu vorhandene Grenze nicht identisch sein können, sondern in einem — eben dieser Zustandslücke entsprechenden — Abstand liegen müssen.

Nicht das Gleiche gilt für die Abgrenzung des amorphen gegen den flüssigen Zustand. Hier ist wohl immer das ganze zwischen dem starr amorphen und dem flüssigen Zustand liegende Kontinuum von Zwischenzuständen realisierbar, irgendwelche Zustandslücken sind kaum jemals angetroffen worden. Es bleibt daher auch weitgehend der Willkür überlassen, wo man die Grenze setzen will. Vor allem dieser Umstand hat dazu geführt, die amorphen (glasigen) Stoffe überhaupt zu den Flüssigkeiten zu zählen, also die Grenze bis hinunter in die Linie *AD* zu verlegen.

Die als „flüssig" anzusprechenden Aggregate haben bei einem beliebigen Unordnungsgrad eine Molekularbeweglichkeit, welche größer als diejenige der starren und kleiner als diejenige der gasförmigen Zustände ist. Sie werden sich daher in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Lagenübersicht irgendwo auf einem etwa in der Mitte des Diagrammes horizontal liegenden Flächenstreifen abbilden. In dem linken Teil wird es sich mehr um „flüssige Kristalle"[18]), im rechten Teil mehr um „flüssige amorphe Körper" handeln, deren geringes Ordnungsvermögen allenfalls noch zu einer „Flüssigkeit mit fixierter Struktur"[19]) auslangt. In dem Übergang zwischen geordneten und wenig geordneten Aggregaten werden wohl kaum jemals Lücken von nicht realisierbaren Zuständen auftreten. Immerhin sind auch hier

[13]) H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 (1942).
[14]) A. Dietzel, Naturwiss. **29**, 537 (1941).
[15]) R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937).
[16]) Zusammenstellung bei G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Wien 1943), 382.
[17]) G. F. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Fortschr. Chem. Physik und phys. Chem. **18**, 5 (1924); Kolloid-Z. **58**, 44 (1932).
[18]) C. Weygand, Chemische Morphologie der Kristalle und Flüssigkeiten. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. II, Abschnitt IIIC (Leipzig 1941).
[19]) K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 157 (1940).

diskontinuierliche Sprünge (Mesophase ⇄ amorphe Flüssigkeit) bekannt.

Die gasförmigen Zustände, denen in unserem Übersichtsschema die oberste an die Gerade *BC* angrenzende Zone vorbehalten ist, werden nur in völlig ungeordneten Aggregaten faßbar sein; diese Zustände werden sich also nur innerhalb eines schmalen an die Gerade *CD* angrenzenden Streifen abbilden. Der Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand vollzieht sich meist diskontinuierlich. Die hier innerhalb der verwirklichbaren Zustände klaffende Lücke wird um so kleiner, bei je höheren Temperaturen die Übergänge vollzogen werden, und verschwindet ganz oberhalb der kritischen Temperatur. Die innerhalb der Flüssigkeiten von manchen Theorien angenommenen Löcher[20]) könnten als die ersten Anzeichen einer kontinuierlichen Übergangsmöglichkeit von dem flüssigen zu dem gasförmigen Zustand aufgefaßt werden. Bei dem Sublimationsvorgang erfolgt ein diskontinuierlicher Sprung eines sich in der Nähe des Punktes *A* abbildenden Zustandes in einen sich in der Nähe des diagonal gegenüberliegenden Punktes *C* abbildenden Zustand.

Im allgemeinen wird eine Veränderung in der Beweglichkeit auch eine Veränderung in dem Unordnungsgrad bewirken und umgekehrt. Eine kontinuierliche Temperatursteigerung wird wohl immer die Beweglichkeit und meist auch den Unordnungsgrad erhöhen, so daß die dadurch bewirkten Zustandsänderungen sich in dem Diagramm als die Bewegung eines Punktes beispielsweise aus dem Bereiche der Ecke *A* in der allgemeinen Richtung gegen den Eckpunkt *C* darstellen. Da es aber auch viele andere Möglichkeiten zur Herbeiführung von Veränderungen in diesen beiden Parametern gibt und da bei diesen Betrachtungen selbstverständlich auch die thermodynamisch instabilen Zustände mit inbegriffen sind, so ist durch diesen Hinweis die Fülle der Veränderungsmöglichkeiten in keinerlei Weise festgelegt.

Je größer die Molekularbeweglichkeit innerhalb eines Zustandes ist, je höher sich also dieser Zustand über der Abszisse *AD* abbildet, desto größer ist seine Reaktivität. In bezug auf die starren Stoffe gibt es für den Beweglichkeitsgrad einen Schwellenwert, unterhalb dessen ein Reaktionsvermögen in merklichem Ausmaße nicht mehr vorhanden ist.

Wollte man in unserem Diagramm auch noch den vorhin erwähnten dritten Parameter nämlich den Dispersitätsgrad berücksichtigen, so müßte für diese Zählung noch eine dritte senkrecht zur Zeichenebene liegende Achse mit dem Ursprung in dem Punkte *A* errichtet werden. Es würde dann *A* einen Zustand mit dem Dispersitätsgrad = Null darstellen, also einen einzigen idealen Kristall von beliebig großer Dimension. Im Einklang mit den bisherigen Feststellungen über die Unrealisierbarkeit der Grenzfälle muß auch hier vermerkt werden, daß wohl noch niemals kristallisierte Aggregate mit einer über ein gewisses Maß hinausgehenden Dimensionierung der Kohärenzgebiete nachgewiesen werden konnten.

Zusammenfassung.

Zur Kennzeichnung der Aggregatzustände werden die Begriffe molekulare Beweglichkeit (Beweglichkeitsgrad), Ordnungsgrad und Dispersitätsgrad verwendet. Es werden die Maßeinheiten für diese Größen sowie ein Diagramm zur bildlichen Darstellung der Zustände und ihrer Veränderungen diskutiert. Für das Reaktionsvermögen fester (starrer) Stoffe, einschließlich ihres Frittungsvermögens ist der Beweglichkeitsgrad der maßgebliche Faktor.

[20]) R. Fürth, Proc. Cambridge philos. Soc. **37**, 252 (1941).

Zur Geometrie der Kugelpackungen, I.

Von Rudolf Straubel (Jena). (Eingegangen am 5. Mai 1943)

Auf Anregung von G. H. Hüttig habe ich 1924[1]) die Frage behandelt: Wie groß darf höchstens der Radius von Kugeln gleicher Größe sein, damit eine gegebene Zahl von solchen, die Oberfläche einer Zentralkugel vom Radius *R* von außen berührenden, Platz hat? Die folgenden Arbeiten stehen mit der angeführten insofern in Verbindung, als sie eine Ableitung der dortigen Zahlenwerte geben. Darüber hinaus versuchen sie aber eine Übersicht über die möglichen starren Anordnungen von Kugeln auf einer Kugel zu geben, wobei weder die Packungsdichte noch die Stabilität als Auswahlprinzip gilt. Für die Chemie der Koordinationszahl ist dieses Auswahlprinzip — abgesehen von Ladungen — in erster Linie maßgeblich. Wo. Ostwald machte mich darauf aufmerksam, daß für die Physik der Zerteilungen auch die labilen Anordnungen von Interesse sind, und daß Sonderfälle von Kugelpackungen vielleicht zur Klärung des Verhaltens von Pulvern beitragen könnten.

Besondere Methoden, die mit Sicherheit das gesuchte Radienverhältnis ergeben — denn nur dieses kommt in Betracht —, sind mir nicht

[1]) Zur Geometrie der Koordinationszahl, Z. anorg. allg. Chemie **142**, 133 (1925).

bekannt. Ich habe mir deshalb nur für jede Zahl angelagerter Kugeln ein anschauliches Bild über günstige Anordnungen gemacht, für jede Anordnung das Radienverhältnis bestimmt und die Werte verglichen.

Um ein einfaches Anschauungsbild zu gewinnen, lege man vom Mittelpunkte der Zentralkugel aus an jede der angelagerten Kugeln Berührungsgerade. Die Schnitte der so entstehenden Kreiskegelmäntel mit der Oberfläche einer beliebigen, zur Zentralkugel konzentrischen Kugel, sind Kreise. Jeder angelagerten Kugel entspricht ein Kreis, sich berührenden Kugeln entsprechen sich berührende Kreise, den Mittelpunkten der Kugeln entsprechen die Mittelpunkte der Kreise. Gibt man der Kugelfläche einen Radius $\varrho + R$, so liegen offenbar die Mittelpunkte der Kugeln auf ihr, die Berührungspunkte der Kugeln liegen aber nicht auf ihr, sondern auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $\sqrt{R^2 + 2 \cdot R \cdot \varrho}$. Für unsere rein geometrische Betrachtung ist dies aber ohne Bedeutung. Würde für die Kugelanordnung nicht die Raumerfüllung, sondern die Wirkung von Kräften zwischen den Kugeln maßgeblich sein, so würde die obige Aussage offenbar nicht gelten.

Den Öffnungswinkel eines eine Kugel berührenden Kreiskegels nennen wir s, so daß $\frac{s}{2}$ der Winkel zwischen der Kegelachse und einer Mantelgeraden ist. Aus einem ebenen Schnitt durch die Mittelpunkte von Zentralkugel und angelagerter Kugel (Fig. 0) ersieht man, daß

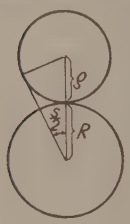


Fig. 0

$$\sin \frac{s}{2} = \frac{\varrho}{R + \varrho},$$

also das Radienverhältnis

$$\frac{\varrho}{R} = \frac{\sin \frac{s}{2}}{1 - \sin \frac{s}{2}}$$

ist.

Damit ist die ursprüngliche Aufgabe darauf zurückgeführt, auf einer Kugel vom Radius 1 den größten Durchmesser s zu finden, den eine gegebene Zahl von Kreisen gleicher Größe haben darf, ohne ineinander einzudringen. Als Maß für die Packungsdichte der angelagerten Kugeln wird entsprechend das Verhältnis der Summe der „räumlichen" Kreiskegelöffnungen, also der Kreisflächen auf der Kugel mit dem Radius 1 zu $4 \cdot \pi$ betrachtet. Da einem Kreiskegel mit dem Öffnungswinkel s ein Raumwinkel, d. h., eine Kreisfläche mit $2 \cdot \pi \left(1 - \cos \frac{s}{2}\right)$ entspricht, wird bei l-Kreisen das obige Verhältnis B — „Bedeckung" genannt — $B = \frac{l}{2}\left(1 - \cos \frac{s}{2}\right)$. Sollten gelegentlich Kreise verschiedener Größe betrachtet werden, so würde die Bedeckung

$$B = \frac{l_1}{2}\left(1 - \cos \frac{s_1}{2}\right) + \frac{l_2}{2}\left(1 - \cos \frac{s_2}{2}\right) + \ldots$$

sein, worin $l_1, l_2 \ldots$ die Anzahl der Kreise mit den Durchmessern $s_1, s_2 \ldots$ ist. Bei der Untersuchung der Anordnungstypen sollen die Anordnungselemente, d. h., die Kreise „Elemente" heißen, da das Wort „Kreis" noch oft und in verschiedenem Sinne auftritt.

Die Elemente werden als starr und von gleicher Größe betrachtet. Starre Systeme nennen wir dann solche, bei denen eine Vergrößerung aller Elemente nicht möglich ist. — Von solchen Systemen sind drei Arbeiten möglich. „Vollstarre" Systeme nennen wir solche, bei denen keine Verschiebung eines oder mehrerer Elemente und keine Verdrehung einer oder mehrerer Gruppen von Elementen möglich ist.

Sind dagegen Verschiebungen oder Drehungen möglich, so sind zwei Fälle zu unterscheiden. Haben ein oder mehrere Elemente oder Gruppen von solchen einen Spielraum, während die Anordnung der übrigen starr bleibt, dann nennen wir das System teilweise starr oder kürzer „teilstarr". Geht dagegen die Starrheit des ganzen Systems verloren, so soll das System „labilstarr" heißen. In letzterem Falle kann das System durch Vergrößerung von s in eine „vollstarre" oder „teilstarre" Anordnung übergehen.

Grundsätzlich müßte noch eine vierte Art von starren Systemen angeführt werden, bei denen zwar Verschiebungen von Elementen möglich sind, aber trotz dieser keine Vergrößerung eines Elementes möglich ist. Diese Eigenschaft besitzt bekanntlich das System mit 5 Elementen. Es bildet aber den einzig möglichen Fall dieser Art von Starrheit.

Da nach dem früher Gesagten die Untersuchung der größten s-Werte für ein System von l-Kreisen auf dem Wege über die Anordnung der Kreise erfolgen soll, ist es zur Vermeidung von Wiederholungen zweckmäßig, zunächst typische Anordnungen zu behandeln. Allerdings erschöpft man mit diesen nicht die gesamte Möglichkeit der Anordnungen, da mindestens für viele l-Werte noch andere Anordnungen möglich sind. Diese sind am besten für jeden einzelnen l-Wert besonders zu behandeln.

Bevor wir zu den Anordnungen übergehen, soll die Bedingung aufgestellt werden, der eine Gruppe von 4 Elementen genügen muß, von denen jedes 2 Nachbar-Elemente berührt (Fig. 1a und 1b). Die Mittelpunkte der 4 Elemente liegen offenbar auf den Ecken eines Rhombus mit der

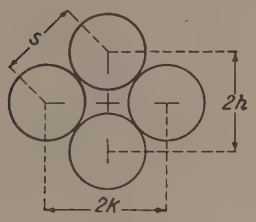


Fig. 1a

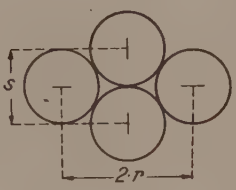


Fig. 1b

Seitenlänge s. Bezeichnet man die Diagonalen des Rhombus mit $2h$ und $2k$, so muß h wie $k \geqq \frac{s}{2}$ sein. Da aber $\cos h \cdot \cos k = \cos s$ gilt, muß für den kleinsten Wert von h oder k, nämlich $\frac{s}{2}$ der größte Wert von k oder h sich aus $\cos k = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}}$ oder $\cos h = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}}$ ergeben. Bezeichnet man ihn mit r, so läßt sich zusammenfassend sagen: Die halben Diagonalen des Rhombus müssen der Bedingung $\frac{s}{2} \leq \frac{h}{k} \leq r$ genügen, wenn

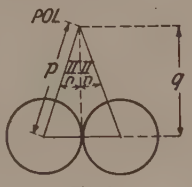


Fig. 1c

$$\cos r = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}}.$$

Um die Anordnungen einfach zu beschreiben, wählt man einen Durchmesser der Kugel vom Radius 1 und nennt ihn Achse, seine Endpunkte auf der Kugel Pole, den zu ihm senkrechten größten Kreis Äquator, andere dazu senkrechte Kreise Breitenkreise, größte Kreise durch die Pole Längenkreise.

Die erste Gruppe der Anordnungstypen soll nur Ringsysteme von Elementen enthalten, und zwar solche, bei denen auf einer Reihe von Breitenkreisen bzw. dem Äquator die Mittelpunkte von mehreren Elementen sich befinden. Die zweite Gruppe enthält außer solchen Ringsystemen von Elementen ein Element an einem Pol und die dritte Gruppe außer Ringsystemen je ein Element an den beiden Polen.

Bezüglich der Figuren müssen einige Bemerkungen gemacht werden. Die Figuren sind rein schematisch gezeichnet, sie entsprechen keiner Projektion, genügen aber für den Ansatz der Gleichungen. Da diese zur Bestimmung der Größen hauptsächlich aus den Beziehungen auf einem Längenkreis und seiner nächsten Umgebung gewonnen werden, so kann man sich den Längenkreis auf die Zeichenebene abgewickelt und in jeder Lage einen senkrechten Schnitt projiziert denken. Dann werden die Elemente zwar immer noch Ellipsen sein müssen, es genügt aber für die Aufstellung der Gleichungen, sie als Kreise zu zeichnen. Der Längenkreis wird senkrecht, die Breitenkreise und der Äquator werden waagrecht gezeichnet und, falls erforderlich, durch ausgezogene Striche markiert. Die Pole werden durch Punkte markiert, der eine, falls nötig, mit 1, der andere mit einer 2 versehen.

Zu den Zahlenwerten ist zu bemerken, daß weitaus die meisten nur mit 4stelligen Tafeln gerechnet sind und deshalb die letzte Stelle ganz unsicher ist. Außerdem sind Kontrollrechnungen nur ganz vereinzelt erfolgt und können auch in nächster Zeit nicht gemacht werden. Für eine Übersicht über die Anordnungen dürften die Werte aber genügen.

A. Reine Ringsysteme.

a) Ringsysteme mit Ringen gleicher Achse, bei denen jeder Ring die gleiche Zahl (n) von Elementen enthält und die Mittelpunkte der Elemente auf den Breitenkreisen bzw. dem Äquator gleichmäßig verteilt sind.

Wegen der Forderung maximaler Größe von s müssen die Ringe so zueinander angeordnet sein, daß jedes Element eines Ringes zwei Elemente jedes Nachbarringes berührt. Man kann auch sagen: Zwei Nachbarringe sind gegeneinander „verdreht" oder die Elemente eines Ringes liegen in den „Lücken" der Elemente der Nachbarringe. Die Verdrehung, d. h., der Längenunterschied zweier sich berührender Elemente ist $\frac{\pi}{n}$. Fehlt einer der Nachbarringe, handelt es sich also um einen „Außenring", d. h., einen dem Pole benachbarten Ring, so müssen sich die Elemente dieses Ringes berühren, da bei Nichtberührung eine Vergrößerung der Elemente möglich wäre. Jedes System von Ringen gemeinsamer Achse und n gleichmäßig verteilten Elementen auf einem Ring hat offenbar — unabhängig von der „Verdrehung", eine n-zählige Achse. — Berühren die Elemente jedes Ringes zwei Elemente jedes Nachbarringes, so hat das System außerdem noch n durch diese hindurchgehende Symmetrieebenen.

Die Ringsysteme von m-Ringen mit je n-Elementen werden mit mR_n bezeichnet. Die Gesamtzahl der Elemente des Systems ist $m \cdot n$. Ob für jedes m und n die oben beschriebene Berührung möglich ist, muß aber besonders untersucht werden, da Hindernisse auftreten können. Solche Hindernisse geben aber gelegentlich Hinweise auf andere Anordnungen.

Berühren sich in einem Ring die Elemente, so gelten für den Polabstand der Mittelpunkte

eines Elementes (p) und den der Berührungspunkte zweier Elemente (q) die Gleichungen

(1) $\sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{n}$ (3) $\operatorname{tg} q = \operatorname{tg} p \cdot \cos\frac{\pi}{n}$

(2) $\operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}$ (4) $\cos p = \cos q \cdot \cos\frac{s}{2}$

Für $n = 2$, also einen Zweierring, folgt daraus, daß, wie auch anschaulich zu ersehen, die Berührung im Pol stattfinden muß und ein Polelement, d. h. ein Element mit dem Mittelpunkt im Pol, nicht möglich ist. Für $n = 6$ folgt dagegen aus der obigen Gleichung

$$2 \cdot \sin\frac{s}{2} = \sin p,$$

also wegen $2 \cdot \sin\frac{s}{2} > \sin s$

$$p > s.$$

Danach sind festgelagerte Polelemente nicht möglich, sondern nur solche mit Spielraum im Ring. Das gleiche gilt selbstverständlich erst recht für $n > 6$. Berührungen der Elemente eines Ringes mit 6 oder mehr Elementen mit einem Polelement würden nur möglich sein bei Durchdringung der Ringelemente.

n =	2	3	4	5	6	7	8
$\operatorname{tg} s$ =				2	$\sqrt{2}$		
$\cos s$ =	$-\frac{1}{3}$	0	$\frac{2\cdot\sqrt{2}-1}{7}$	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		
s =	109,47	90,00	74,84	63,43	54,74	47,98	42,62
p =	54,74	54,74	59,25	63,43	66,83	69,57	71,75
B =	0,8454	0,8787	0,8232	0,7470	0,6720	0,6048	0,5472

Je ein Polelement ist möglich, falls $p \geq s$; also für $n = 5$ je ein festgelegtes, für $n > 5$ je eines mit Spielraum.

3. 3 R_n. Aus den Gleichungen

Fig. 3

(1). $p + h = \frac{\pi}{2}$

(2) $\sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{n}$

(3) $k = \frac{\pi}{n}$

(4) $\cos h \cdot \cos k \cdot \cos s$

n =	2	3	4	5	6	7	8
s =	90,00	70,53	60,00	52,49	46,68	41,87	38,08
r =	90,00	65,91	54,74	47,24	41,62		
h =	45,00	48,19	45,00	41,21	37,61		
k =	90,00	60,00	45,00	36,00	30,00		
B =	0,8787	0,8260	0,8040	0,7730	0,7366	0,6930	0,6569

4. 4 R_n. Aus den ersten 4 der 6 Gleichungen:

(1) $q + r + x = \frac{\pi}{2}$ (4) $\cos x \cdot \cos\frac{\pi}{2n} = \cos\frac{s}{2}$

(2) $\operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}$ (5) $2h + p - x = \frac{\pi}{2}$

1. 1 R_n. Wegen der Forderung maximaler Größe der Elemente liegen die Ringmittelpunkte auf dem Äquator, also ist $n \cdot s = 2 \cdot \pi$.

2. 2 R_n. Jedes Element eines Ringes berührt die Nachbarelemente dieses und des anderen Ringes. Die Berührungspunkte mit den Elementen des anderen Ringes müssen aus Symmetriegründen auf dem Äquator liegen. Also gilt

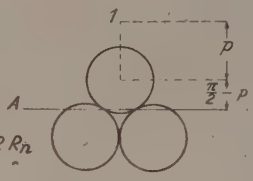


Fig. 2

außer $\sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{n}$

noch $\cos\frac{s}{2} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - p\right) \cdot \cos\frac{\pi}{2 \cdot n}$

und es folgt

$$\operatorname{tg}\frac{s}{2} = 2 \cdot \sin\frac{\pi}{2n}$$

oder

$$\cos s = \frac{2 \cdot \cos\frac{\pi}{n} - 1}{3 - 2 \cdot \cos\frac{\pi}{n}}.$$

folgt $\sin\frac{s}{2} = \cos s \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}$

oder

$$\sin\frac{s}{2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot \operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}}{4 \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}}$$

oder

$$\cos s = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot \operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}}{4 \cdot \operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}$$

(3) $\cos r \cdot \cos\frac{s}{2} = \cos s$ (6) $\sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{n}$

und aus der Identität

$$\sin^2 q + \cos^2 r - 2 \cdot \sin q \cdot \cos r \cdot \sin(q + r) = \cos^2(q + r)$$

folgt

$$\frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}+\frac{\cos^2 s}{\cos^2\frac{s}{2}}-\frac{2\cdot\operatorname{tg}\frac{s}{2}\cdot\cos s\cdot\cos\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}\cdot\cos\frac{s}{2}\cdot\cos\frac{\pi}{2\cdot n}}=1-\frac{\cos^2\frac{s}{2}}{\cos^2\frac{\pi}{2n}}$$

$$\frac{\sin^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}+\cos^2 s-\frac{\sin s\cdot\cos s}{\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}\cdot\cos\frac{\pi}{2\cdot n}}=\cos^2\frac{s}{2}-\frac{\cos^4\frac{s}{2}}{\cos^2\frac{\pi}{2n}}$$

$$\frac{\sin^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{n}}-\sin^2 s-\frac{\sin s\cdot\cos s}{\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}\cdot\cos\frac{\pi}{2n}}+\frac{\cos^4\frac{s}{2}}{\cos^2\frac{\pi}{2n}}=0 \quad \text{oder} \quad \operatorname{tg}\frac{s}{2}=t \text{ gesetzt},$$

$$\frac{t^2(t^2+1)}{\sin^2\frac{\pi}{n}}-4\cdot t^2-\frac{2\cdot t(1-t^2)}{\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}\cdot\cos\frac{\pi}{2n}}+\frac{1}{\cos^2\frac{\pi}{2n}}=0.$$

$$t^4+t^2\left(1-4\cdot\sin^2\frac{\pi}{n}\right)-4\cdot t(1-t^2)\sin\frac{\pi}{2n}\cdot\cos\frac{\pi}{n}+4\cdot\sin^2\frac{\pi}{2n}=0.$$

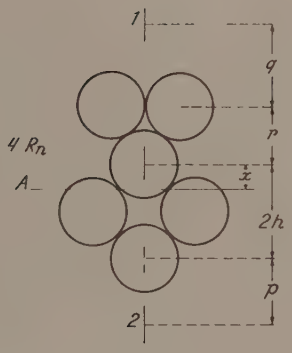


Fig. 4

Für $n=2$ ergibt sich

$$t^4-3\cdot t^2+2=(t^2-1)(t^2-2)=0,$$

also $t=1$ oder $t=\sqrt{2}$, was beides unmöglich ist, da schon 6 Elemente mit $t=1$, also $s=\frac{\pi}{2}$ die Kugel besetzen. Für $n=3$ ergibt sich

$$(1-t^2)^2-t(1-t^2)=(1-t^2)(1-t^2-t)=0,$$

also, da $t=1$ ausscheidet: $t^2+t=1$, d. h. $\operatorname{tg} s=2$.

Außer der Bedingung $\frac{s}{2}\leq\frac{h}{k}\leq r$ mußte nach den obigen Gleichungen wegen (2) $\frac{s}{2}\leq\frac{\pi}{n}$ wegen (4) $s\geq\frac{\pi}{n}$ erfüllt sein.

n	s	r	x	p	h	s	B
3	63,435	58,28	10,812	37,376	31,718	58,25	0,8964
4	52,252	47,01	13,60	38,58	32,51	43,44	0,8176
5	45,532	40,57	14,15	41,18	31,48	34,76	0,7790
6	40,74	36,08	13,90	44,11	29,89	29,07	0,7500

5. 5 R_n. Für die Berechnung von s bieten sich 2 Gleichungssysteme. Für das erste legt man den Ausgangslängenkreis durch den Berührungspunkt von zwei Elementen eines Außenringes, für das zweite durch den Mittelpunkt eines Elementes eines Außenringes.

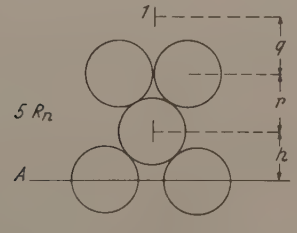


Fig. 5a

I. (1) $q+r+h=\frac{\pi}{2}$

(2) $\operatorname{tg}\frac{s}{2}=\sin q\cdot\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}$

(3) $\cos r\cdot\cos\frac{s}{2}=\cos s$

(4) $k=\frac{\pi}{n}$

(5) $\cos h\cdot\cos\frac{\pi}{n}=\cos s.$

Benutzt man die Identität

$$\cos^2 r+\cos^2 h-2\cdot\cos r\cdot\cos h_1\cdot\cos(r+h_1)=\sin^2(r+h_1),$$

so erhält man

$$\frac{1}{\cos^2\frac{s}{2}}+\frac{1}{\cos^2\frac{\pi}{n}}-\frac{2}{\cos\frac{s}{2}\cdot\cos\frac{\pi}{n}}\cdot\frac{\operatorname{tg}\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}}=(1+\operatorname{tg}^2 s)\left(1-\frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}\right)=$$

$$=\left(\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right)\left(1-\frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}\right)+\frac{1}{\cos^2\frac{\pi}{n}}\left(1-\frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}\right)$$

$$\frac{1}{\cos^2\frac{s}{2}}-\frac{2\cdot\sin\frac{s}{2}}{\cos^2\frac{s}{2}\cdot\sin\frac{\pi}{n}}=\left(\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right)\left(1-\frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}\right)-\frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{n}}$$

$$\left(1-\frac{\sin\frac{s}{2}}{\sin\frac{\pi}{n}}\right)^2=\left(\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right)\cdot\frac{\sin\left(\frac{\pi}{n}-\frac{s}{2}\right)\cdot\sin\left(\frac{\pi}{n}+\frac{s}{2}\right)}{\sin^2\frac{\pi}{n}}=\left(\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right)-\frac{\sin^2\frac{\pi}{n}-\sin^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{n}},$$

also schließlich

$$\frac{\sin\frac{\pi}{n}-\sin\frac{s}{2}}{\sin\frac{\pi}{n}+\sin\frac{s}{2}}=\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}.$$

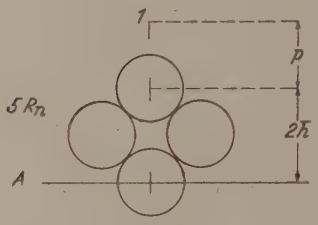


Fig. 5b

II. (1) $p+2\cdot\bar{h}=\frac{\pi}{2}$

(2) $\sin\frac{s}{2}=\sin p\cdot\sin\frac{\pi}{n}$

(3) $\cos\bar{h}\cdot\cos\bar{k}=\cos s$

(4) $\operatorname{tg}\bar{k}=\sin(\bar{h}+p)\cdot\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}$.

Eliminiert man aus (3) und (4) $\bar{k}$, so ergibt sich

$$\cos^2\bar{h}=\cos^2 s\cdot\left[1+\sin^2(\bar{h}+p)\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right]$$

oder wegen (1)

$$\cos^2\bar{h}=\cos^2 s\left[1+\cos^2\bar{h}\cdot\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right].$$

Andererseits ist wegen (1) und (2)

$$\frac{\sin\frac{s}{2}}{\sin\frac{\pi}{n}}=\cos 2\bar{h}=2\cdot\cos^2\bar{h}-1$$

und es folgt

$$\frac{\sin\frac{s}{2}}{\sin\frac{\pi}{n}}=\frac{2\cdot\cos^2 s}{1-\cos^2 s\cdot\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}-1=\frac{2}{1+\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}-1$$

$$\frac{\sin\frac{\pi}{n}-\sin\frac{s}{2}}{\sin\frac{\pi}{n}+\sin\frac{s}{2}}=\frac{\operatorname{tg}\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{n}-\frac{s}{2}\right)}{\operatorname{tg}\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{n}+\frac{s}{2}\right)}=\left(\operatorname{tg}^2 s-\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}\right),$$

also auch formal die gleiche Lösung.

Um zu untersuchen, ob die notwendigen Ungleichungen erfüllt sind, benutze man zunächst das kritischere erste Gleichungssystem. Für $n=2$ ist $s=\frac{\pi}{2}$. Da bereits 6 Elemente mit $s=\frac{\pi}{2}$ die Kugel besetzen, scheidet $n=2$ aus. Es ergibt sich

n =	3	4	5	6
s =	61,025	48,363	41,40	36,80
r =	55,78	43,26	36,70	32,44
h =	14,35	20,07	22,03	22,37
k =	60,00	45,00	36,00	30,00
B =			0,8075	0,7665

und zeigt, daß auch die Fälle $n=3$ und $n=4$ ausscheiden, da sie die Bedingung $\frac{s}{2}\leq\frac{h}{k}\leq r$ nicht erfüllen.

Daß sie ausscheiden, ergibt sich bereits ohne Berechnung der h und k aus den Werten von r. Aus den Gleichungen (3) und (5) der ersten Bestimmungsart folgt

$$\cos r\cdot\cos\frac{s}{2}=\cos h\cdot\cos\frac{\pi}{n},$$

also müßte wegen der Forderung

$$h\geq\frac{s}{2}\qquad r\geq\frac{\pi}{n}$$

sein.

Nun muß noch für die nicht ausgeschiedenen Fälle $n=5$ und $n=6$ das zweite Gleichungs-

system herangezogen werden. Es ergibt

n	=	5	6
$\overline{h}$	=	26,51	25,43
$\overline{k}$	=	33,04	27,52
p	=	36,97	39,14

und erfüllt die Ungleichheitsbedingung.

Von anderen reinen Ringsystemen sollen noch solche behandelt werden, bei denen die inneren Ringe die doppelte Zahl von Elementen enthalten wie die Außenringe, also

$R_n \cdot R_{2n} \cdot R_n$, $R_n \cdot 2 \cdot R_{2n} \cdot R_n$, $R_n \cdot 3\, R_{2n} \cdot R_n$.

6. $R_n\, R_{2n}\, R_n$. Bei diesem sollen Elementenpaare mit sich berührenden Elementen auf dem Äquator gleichmäßig verteilt sein, in den n-Lücken sollen die sich berührenden Elemente der Außenringe stehen. Man hat also die Gleichungen

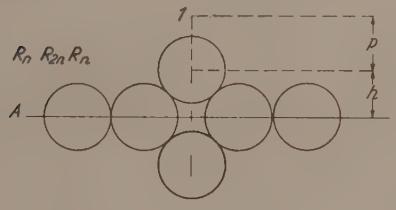


Fig. 6

$$(1)\quad p + h = \frac{\pi}{2}$$

$$(2)\quad k + \frac{s}{2} = \frac{\pi}{n}$$

$$(3)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{n}$$

$$(4)\quad \cos h \cdot \cos k = s.$$

Daraus ergibt sich

$$\sin\frac{s}{2} = \cos h \cdot \sin\frac{\pi}{n}$$

$$\cos h \cdot \cos\left(\frac{\pi}{n} - \frac{s}{2}\right) = \cos s$$

also

$$\sin\frac{s}{2} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{n} - \frac{s}{2}\right) = \cos s \cdot \sin\frac{\pi}{n}$$

$$\operatorname{tg}\frac{s}{2}\left(1 + \operatorname{tg}\frac{\pi}{n} \cdot \operatorname{tg}\frac{s}{2}\right) = \left(1 - \operatorname{tg}^2\frac{s}{2}\right)\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}$$

$$\operatorname{tg}\frac{s}{2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot \operatorname{tg}^2\frac{\pi}{n}}}{4 \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}},$$

so ergibt sich:

n	=	2	3	4	5	6
s	=	70,53	60,00	53,12	47,71	43,22
r	=	65,91	54,74			
h	=	54,74	54,74			
k	=	54,74	30,00			
B	=	0,7342	0,8040			

Da nach Gleichung (2) wegen $k \geq \frac{s}{2}$ $s \leq \frac{\pi}{n}$ sein muß, scheidet $n \geq 4$ aus.

Das System $R_2 R_4 R_2$ hat die gleiche Elementengröße wie 3 R_3, aber ein Element weniger, es ist labilstarr.

$R_3\, R_6\, R_3$ ist identisch mit 3 R_4.

7. $R_n\, 2\, R_{2n}\, R_n$. Da zwei Ringe mit je $2n$-Elementen vorhanden sind, müssen im Gegensatz zum vorigen Fall die Elemente gleichmäßig verteilt sein. Zur Bestimmung von s können die Gleichungen

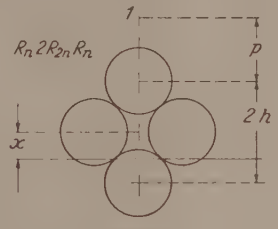


Fig. 7 a

$$(1)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{n}$$

$$(2)\quad \cos\frac{s}{2} = \cos x \cdot \cos\frac{\pi}{4 \cdot n}$$

$$(3)\quad \cos s = \cos\left(\frac{\pi}{2} - x\right) \cdot \cos p + \sin\left(\frac{\pi}{2} - x\right) \cdot \sin p \cdot \cos\frac{\pi}{2 \cdot n}$$

benutzt werden. Zur Bestimmung von h und k treten dazu

$$(4)\quad p + 2 \cdot h - x = \frac{\pi}{2}$$

$$(5)\quad \cos h \cdot \cos k = \cos s.$$

Man kann aber auch von der Benutzung der Gleichung (3) absehen, s und h aus (1), (2), (4), sowie der aus (5) und

$$(6)\quad \operatorname{tg} k = \sin(h + p) \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{2n}$$

folgenden

$$(7)\quad \sin(s - h)\sin(s + h) = \cos^2 s \cdot \sin^2(h + p) \cdot \operatorname{tg}^2\frac{\pi}{2n}$$

bestimmen.

Um eine Übersicht zu gewinnen, für welche Werte starre Systeme möglich sind, gehen wir von dem früher behandelten 2-Ringsystem 2 R_{2n} mit sich berührenden Elementen aus und bestimmen die Größe der Elemente eines R_n, das an den Polflächen Platz hat. Die Elemente von 2 R_{2n} sollen die Größe s_2, die Elemente der eingepaßten Außenringe R_n die Größe s_1 haben, ihre Mittelpunktsabstände vom nächsten Pol seien p_2 bzw. p_1, dann ergibt sich aus der Fig. 7b:

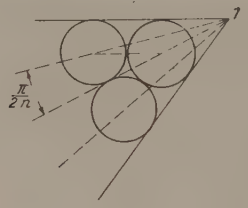


Fig. 7 b

(1) $\sin s_1 = \sin p_1 \cdot \sin \frac{\pi}{n}$

(2) $\sin s_2 = \sin p_2 \cdot \sin \frac{\pi}{2n}$

(3) $\cos\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right) = \cos p_1 \cos p_2 +$

$+ \sin p_1 \cdot \sin p_2 \cdot \cos \frac{\pi}{2n}$.

Für $n = 3$ war $s_2 = 54{,}74$, also wird $s_1 = 40{,}00$, für $n = 4$ war $s_2 = 42{,}62$, also wird $s_1 = 43{,}60$.

Für $n = 3$ ist also ein starres System $R_3\, 2\, R_6 R_3$ mit einem einheitlichen Werte s zwischen 54,74 und 40,00 möglich. Für $n = 4$ ist dagegen ein starres System mit einheitlichen s-Werten nicht möglich, da s_1 zu groß wird und eine Vergrößerung von s_2 nicht erfolgen kann. Das System ist nur „teilweise starr". Vier Elemente an jedem Pol haben einen, wenn auch geringen Spielraum. Trotzdem ist das System von Interesse, da es eine gute Bedeckung liefert, nämlich für 24 Elemente von der Größe 42,62 $B = 0{,}8203$ und für 16 Elemente von der Größe 42,62 und 8 von der Größe 43,60 $B = 0{,}8357$. Für $n = 2$ und $n = 3$ ergeben sich die Werte

n	s	r	p	x	h	k	B
2	55,47	50,19	27,74	16,67	39,47	42,83	0,6894
3	47,92	42,83	27,96	18,88	40,46	28,25	0,7758

In jedem der Systeme (7) befinden sich 2 n fünfeckige Lücken, die im Falle $n = 2$ für die Bedeckung sehr ungünstig sind. Die Fig. 7c und 7d sind Polansichten für $n = 2$ und $n = 3$.

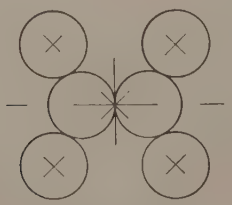


Fig. 7 c

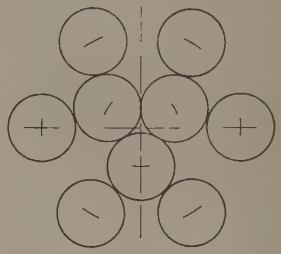


Fig. 7 d

8. $R_n\, 3\, R_{2n}\, R_n$ (Fig. 8).

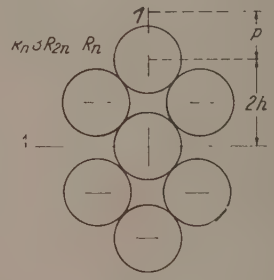


Fig. 8

(1) $p + 2 \cdot h = \frac{\pi}{2}$

(2) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{n}$

(3) $\operatorname{tg} k = \sin (h + p) \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{2n}$

(4) $\cos k \cdot \cos h = \cos s$.

Aus (3) und (4) folgt

$$\cos^2 h = \cos^2 s \left[1 + \sin^2 (h + p) \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2n}\right]$$

$$\sin (s - h) \cdot \sin (s + h) = \cos^2 s \cdot \cos^2 h \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2 \cdot n},$$

also

$$\operatorname{tg}^2 s - \operatorname{tg}^2 h = \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2n}.$$

Dies mit

(2) $\sin \frac{s}{2} \doteqdot \cos 2 \cdot h \cdot \sin \frac{\pi}{n}$

kombiniert, liefert

$$\frac{\sin \frac{\pi}{n} - \sin \frac{s}{2}}{\sin \frac{\pi}{n} + \sin \frac{s}{2}} = \operatorname{tg}^2 s - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2n}$$

$$\frac{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2n} - \frac{s}{4}\right)}{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2n} + \frac{s}{4}\right)} = \operatorname{tg}^2 s - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2n}$$

mit den Werten

n =	2	3	4	5
s =	49,87	41,00	36,70	33,70
r =	44,69	36,32	32,35	29,63
p =	24,93	23,85	26,44	29,55
h =	32,54	33,07	31,78	30,23
k =	40,10	25,75	19,40	15,70
B =	0,7456	0,7596	0,8136	0,8590

Am Äquator muß $4 \cdot n \cdot \bar{k} = 2 \cdot \pi$ sein. Für $n = 2$ widerspricht aber der Wert $\bar{k} = \frac{\pi}{4}$ der Forderung $k \leq r$, also scheidet $n = 2$ aus. Ebenso scheidet $n \geq 5$ aus, da k kleiner als $\frac{s}{2}$ wird.

Ehe zu Systemen mit Polelementen übergegangen wird, sollen noch die Systeme $R_n R_{2n}$, $R_n 2 R_{2n}$, $R_n 3 R_{2n}$ behandelt werden.

9. $R_n R_{2n}$ (Fig. 9).

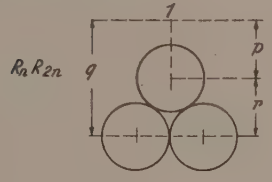


Fig. 9

$$(1)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \sin\frac{\pi}{n}$$

$$(2)\quad \operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{2n}$$

$$(3)\quad p + r = q.$$

Die Elemente jedes Ringes müssen sich berühren.

Aus der Identität

$$\sin^2 p + \sin^2 q - 2 \cdot \sin p \cdot \sin q \cdot \cos(p - q) = \sin^2(p - q)$$

folgt

$$\frac{\sin^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{n}} + \frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{2n}} - \frac{\operatorname{tg}^2\frac{s}{2} \cdot \cos s}{\sin^2\frac{\pi}{2n}} = 1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2\frac{s}{2}}$$

$$\frac{\cos^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{n}} + \frac{1}{\operatorname{tg}^2\frac{\pi}{2n}} - \frac{\cos s}{\sin^2\frac{\pi}{2n}} = 4 \cdot \cos^2\frac{s}{2} - 1$$

$$\frac{\cos^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{n}} + \frac{2 \cdot \sin^2\frac{s}{2}}{\sin^2\frac{\pi}{2n}} = 4 \cdot \cos^2\frac{s}{2}$$

oder

$$\operatorname{tg}^2\frac{s}{2} = \frac{4 \cdot \sin^2\frac{\pi}{n} - 1}{4\left(1 + \cos\frac{\pi}{n}\right)}.$$

n =	2	3	4
s =	81,78	60,00	41,88
r =	79,11	54,74	37,13
p =	40,89	35,26	30,35
q =	120,00	90,00	67,5
B =	0,7322	0,6029	

Die Systeme mit $n \geq 4$ sind offenbar nicht starr, da die q und damit auch die Polabstände der Mittelpunkte der Elemente von R_8, R_{10} ... $< 90^0$ sind. Eine Vergrößerung der Elemente ist also möglich und läßt diese unter Trennung der beiden Ringe $R_4 R_8$ vom Pol wegwandern.

10. $R_n 2 R_{2n}$. Die Elemente der äußeren Ringe müssen sich berühren.

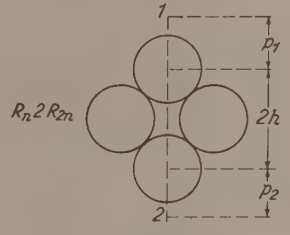


Fig. 10

$$(1)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p_1 \cdot \sin\frac{\pi}{n}$$

$$(2)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p_2 \cdot \sin\frac{\pi}{2n}$$

$$(3)\quad p_1 + 2 \cdot h + p_2 = \pi$$

$$(4)\quad \cos h \cdot \cos k = \cos s$$

$$(5)\quad \operatorname{tg} k = \sin(p_2 + h) \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{2n}$$

oder

$$\cos^2 h = \cos^2 s\left[1 + \sin^2(p_1 + h) \cdot \operatorname{tg}^2\frac{\pi}{2 \cdot n}\right].$$

n =	2	3
s =	63,06	51,59
r =	51,89	46,36
p_1 =	31,53	30,16
p_2 =	47,69	60,49
h =	50,39	44,68
k =	44,71	29,10
B =	0,7385	0,7478

11. $R_n 3 R_{2n}$.

$$(1)\quad p_1 + 2h + r + q_2 = \pi$$

$$(2)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p_1 \cdot \sin\frac{\pi}{n}$$

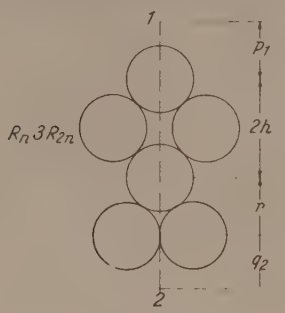


Fig. 11

(3) $\cos^2 h = \cos^2 s \left[1 + \sin^2 (h + p_1) \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2 \cdot n}\right]$

(4) $\operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q_2 \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{2n}$

(5) $\cos r = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}}$.

n	=	2	3
s	=	53,67	43,70
r	=	48,40	38,84
p_1	=	26,84	25,45
q_2	=	30,39	43,99
h	=	37,19	35,86
k	=	41,97	26,88
B	=	0,7538	0,7544

12. $P\,R_n$. Aus

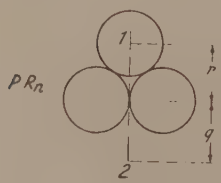


Fig. 12

(1) $r + q = \pi$

(2) $\cos \frac{s}{2} \cdot \cos r = \cos s$

(3) $\operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}$

folgt

$$\cos^2 s + \frac{\sin^2 \frac{s}{2}}{\operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}} = \cos^2 \frac{s}{2}; \quad \frac{\sin^2 \frac{s}{2}}{\sin^2 \frac{\pi}{n}} = \sin^2 s,$$

also

$$\cos \frac{s}{2} = \frac{1}{2 \cdot \sin \frac{\pi}{n}}$$

oder

$$\cos s = \frac{\cos \frac{2\pi}{n}}{1 - \cos \frac{2\pi}{n}}$$

und damit für

n	=	2	3	4	5
s	=	120	109,47	90,00	63,436

$P\,R_5$ ist nicht starr, $n = 6{,}7$ usw. sind unmöglich.

13. $P_2\,R_n$ (Fig. 13). Die Gleichungen

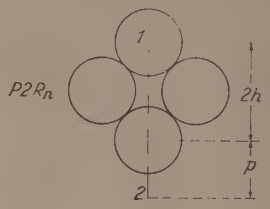


Fig. 13

(1) $2h + p = \pi$

(2) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{n}$

(3) $\operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n}$

liefern

$$\sin \frac{s}{2} = \sin 2 \cdot h \cdot \sin \frac{\pi}{n} = \frac{2 \cdot \operatorname{tg} h}{1 + \operatorname{tg}^2 h} \cdot \sin \frac{\pi}{n},$$

also

$$\sin \frac{s}{2} \left(1 + \operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2 \frac{\pi}{n}\right) = 2 \cdot \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n} \cdot \sin \frac{\pi}{n}$$

$$\cos^2 s + \sin^2 s \cdot \cos^2 \frac{\pi}{n} = 2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s \cdot \sin \frac{2 \cdot \pi}{n}$$

$$\cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n} + 1 = 4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}.$$

Neben diese Gleichung soll noch eine zweite gestellt werden, in der die Größe χ, durch

$$\cos s \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n} = \operatorname{tg} \chi$$

definiert, vorkommt. Man erhält

$$2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \sin 2\chi = 1$$

und durch Elimination von s

$$2 \cdot \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \chi}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{n}}\right) \cdot \sin^2 2\chi = 1,$$

$$(1 - \cos 4\chi) \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \chi}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{n}}\right) = 1$$

$$\cos 4\chi = \frac{\operatorname{tg} \chi}{\operatorname{tg} \chi + \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}} = \frac{\sin \chi \cos \frac{\pi}{n}}{\sin \left(\chi + \frac{\pi}{n}\right)}.$$

Daraus ergibt sich

n	=	2	3	4	5
χ	=	22,5	20,00	18,82	18,00
s	=	90,00	77,87	70,075	63,434
r	=	90,00	74,33	65,40	58,28
h	=	67,5	66,74	62,86	58,28
k	=	90,00	57,85	41,66	31,725
B	=	0,7325	0,7777	0,8154	0,8217

$n = 6$ ist unmöglich.

Für $n = 2$, 3 und 5 sind die χ nicht nur angenähert, sondern streng richtig, wie aus der Gleichung für χ sich leicht beweisen läßt.

14. $P\,3\,R_n$. Zur Bestimmung von s können zwei Gleichungssysteme benutzt werden. Entweder legt man den Ausgangslängenkreis durch die Mittelpunkte des Polelementes und eines Elementes des Nachbarkreises oder durch die Mittelpunkte des Polelementes und eines Elementes des mittleren Kreises. Im ersteren Falle ergibt sich das Gleichungssystem

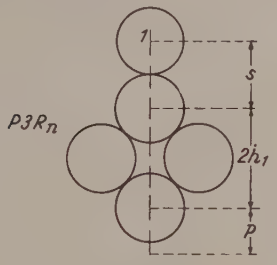


Fig. 14 a

(1) $s + 2 \cdot h_1 + p = \pi$

(2) $\cos h_1 \cdot \cos k_1 = \cos s$

(3) $\operatorname{tg} k_1 = \sin (h_1 + p) \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}$

(4) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{n}$.

Aus (2) und (3) folgt

$$\cos^2 h_1 = \cos^2 s \left[1 + \sin^2 (h_1 + p) \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right],$$

wegen (1)

$$\sin^2 s - \sin^2 h_1 = \cos^2 s \cdot \sin^2 (s + h_1) \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}$$

$$\frac{\sin (s - h_1)}{\sin (s + h_1)} = \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}$$

$$\frac{\operatorname{tg} s - \operatorname{tg} h_1}{\operatorname{tg} s + \operatorname{tg} h_1} = \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n},$$

(5) $$\frac{\operatorname{tg} s}{\operatorname{tg} h_1} = \frac{1 + \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}}{1 - \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}} = a \quad (a = \text{Abkürzung}).$$

Aus (1) und (4) folgt

$$\frac{\sin (s + 2 \cdot h_1)}{\sin s} = \frac{1}{2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \sin \frac{\pi}{n}}$$

oder

(6) $$\frac{\operatorname{tg} (s + h_1)}{\operatorname{tg} h_1} = \frac{1 + 2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \sin \frac{\pi}{n}}{1 - 2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \sin \frac{\pi}{n}} = b. \quad (b = \text{Abkürzung})$$

Durch Elimination von h_1 aus (5) und (6) folgt

$$\frac{a + 1}{a - \operatorname{tg}^2 s} = \frac{b}{a}, \quad \frac{b - 1}{b + 1} = \frac{a^2 + \operatorname{tg}^2 s}{a^2 + 2a - \operatorname{tg}^2 s}$$

oder

$$\operatorname{tg} s = t$$

gesetzt.

(7) $$2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \sin \frac{\pi}{n} = \frac{a^2 - 1 + (t^2 + 1)}{(a + 1)^2 - (t^2 + 1)}.$$

Nun ist

$$a - 1 = \frac{2 \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}}{t^2 + 1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}} \qquad a + 1 = \frac{2 (t^2 + 1)}{t^2 + 1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}},$$

also wird aus (7)

$$2 \cos \frac{s}{2} \sin \frac{\pi}{n} = \frac{4 \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n} + \left(t^2 + 1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right)^2}{4 (t^2 + 1) - \left(t^2 + 1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right)^2}$$

$$= \frac{4 \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n} + \left(t^2 + 1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right)^2}{4 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right) - \left(t^2 - 1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right)^2}$$

$$= \frac{\sin^2 \frac{2\pi}{n} + \left(t^2 \cos^2 \frac{\pi}{n} + \cos \frac{2\pi}{n}\right)^2}{4 \cos^2 \frac{\pi}{n} - \left(t^2 \cos^2 \frac{\pi}{n} - 1\right)^2}.$$

Im zweiten Falle, bei dem der Längenkreis durch den Mittelpunkt eines Elementes des mittleren Ringes geht, liefert (Fig. 14 b) das System

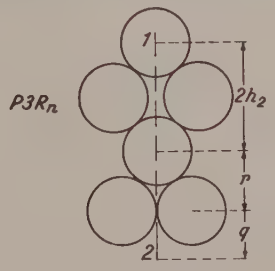


Fig. 14 b

(1) $2 h_2 + r + q = \pi$

(2) $\operatorname{tg} h_2 = \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n}$

(3) $\cos r \cdot \cos \frac{s}{2} = \cos s$

(4) $\operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}$,

kombiniert man damit die Identität

$$\sin^2 q + \cos^2 r - 2 \cdot \sin q \cdot \cos r \cdot \sin (q + r) = \cos^2 (q + r),$$

so kann man eine Gleichung für s erhalten, es ist aber einfacher, einen Näherungswert für s zu wählen, aus (2), (3), (4), h_2, r, q zu bestimmen und die richtige Wahl von s durch (1) zu kontrollieren. Wenn man s und r bereits aus den

früheren Formeln kennt, muß man aus diesen und $\cos h_2 \cdot \cos k_2 = \cos s$ h_2, k_2 berechnen, um die Erfüllung der Ungleichungen zu kontrollieren. Lösungen der beiden Gleichungssysteme sind nicht möglich für $n = 2$ und für $n = 6$.

Für $n = 2$ würde man aus dem ersten System

$$h_1 + \frac{3 \cdot s}{4} = \frac{\pi}{2}$$

und damit aus

$$\frac{\sin(s - h_1)}{\sin(s + h_1)} = \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}$$

$$-\frac{\cos \frac{7 \cdot s}{4}}{\cos \frac{s}{4}} = \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2}$$

erhalten, also $s = \frac{\pi}{2}$ von dieser Größe haben aber nur 6, nicht 7 Elemente auf der Kugel Platz. Es bleiben also, da $n \geqq 6$ ausfallen, nur die $n = 3, 4, 5$, die nach den angegebenen Werten auch sämtlich den Ungleichungen genügen.

n	3	4	5
s =	66,10	57,135	51,79
r =	61,10	51,84	46,54
q =	22,065	32,99	41,91
h_2 =	48,45	47,58	45,79
k_2 =	52,35	36,46	27,45
h_1 =	37,435	40,16	40,11
k_1 =	59,32	44,77	35,99
p =	39,03	42,55	47,99
B =	0,8090	0,7910	0,8024

15. $P4 \cdot R_n$. Als Ausgangslängenkreis wird ein Kreis durch die Mittelpunkte des Polelementes und eines Elementes des zweiten Ringes gewählt. Da sich die Elemente des Außenringes berühren, gelten die Gleichungen (Fig. 15)

(1) $2 \cdot h_1 + 2 \cdot h_2 + p = \pi$

(2) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n}$

(3) $\operatorname{tg} k_2 = \sin(h_2 + p) \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}$

(4) $\cos k_2 \cdot \cos h_2 = \cos s$

(5) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{n}$.

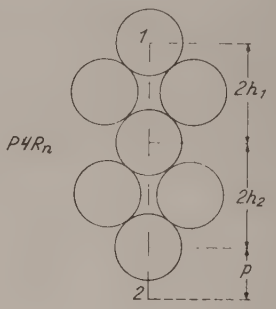


Fig. 15

Aus (3) und (4) folgt

$$\cos^2 h_2 = \cos^2 s \left[1 + \sin^2(h_2 + p) \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right]$$

$$\frac{\cos^2 h_2}{\cos^2 s} = \frac{\sin^2(h_2 + p)}{\cos^2 \frac{\pi}{n}} + \cos^2(h_2 + p).$$

Darin ersetzt man h_2 aus (1) und erhält

$$\frac{\sin^2\left(h_1 + \frac{p}{2}\right)}{\cos^2 s} = \frac{\cos^2\left(h_1 - \frac{p}{2}\right)}{\cos^2 \frac{\pi}{n}} + \sin^2\left(h_1 - \frac{p}{2}\right)$$

$$\frac{\left(\operatorname{tg} h_1 + \operatorname{tg} \frac{p}{2}\right)^2}{\cos^2 s} = \frac{\left(1 + \operatorname{tg} h_1 \cdot \operatorname{tg} \frac{p}{2}\right)^2}{\cos^2 \frac{\pi}{n}} + \left(\operatorname{tg} h_1 - \operatorname{tg} \frac{p}{2}\right)^2$$

$$\operatorname{tg}^2 h_1 \left(\operatorname{tg}^2 s - \frac{\operatorname{tg}^2 \frac{p}{2}}{\cos^2 \frac{\pi}{n}}\right) + 2 \cdot \operatorname{tg} h_1 \cdot \operatorname{tg} \frac{p}{2} \left(\frac{1}{\cos^2 s} - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{2}\right)$$

$$+ \operatorname{tg}^2 \frac{p}{2} \cdot \operatorname{tg}^2 s - \frac{1}{\cos^2 \frac{\pi}{p}} = 0$$

oder wegen (2)

$$\operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2 \frac{\pi}{2} \left(\operatorname{tg}^2 s - \frac{\operatorname{tg}^2 \frac{p}{2}}{\cos^2 \frac{\pi}{n}}\right) + 2 \cdot \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n} \cdot \operatorname{tg} \frac{p}{2} \left(\frac{1}{\cos^2 s} - \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right) + \operatorname{tg}^2 \frac{p}{2} \cdot \operatorname{tg}^2 s - \frac{1}{\cos^2 \frac{\pi}{n}} = 0.$$

(6) $$\operatorname{tg}^4 s \cdot \cos^4 \frac{\pi}{n} - 1 + 2 \cdot \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n} \cdot \operatorname{tg} \frac{p}{2} \left(\operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2 \frac{\pi}{n} + \cos \frac{2\pi}{n}\right) = 0.$$

Die Gleichung (6) in Verbindung mit (5) liefert s. Aus (6) allein folgt bereits, daß für $n = 2$ | $\operatorname{tg}^2 \cdot \cos^2 \frac{\pi}{2} = 1$ also $s = \frac{\pi}{2}$ sein müßte und damit $n = 2$ ausscheidet. Das zeigt aber auch der aus $h_1 \quad \frac{\pi}{4}$, $p \quad \frac{\pi}{4}$ folgende Wert $h_2 = \frac{\pi}{8}$ der $\geqq \frac{s}{2}$, d. h. $\geqq \frac{\pi}{4}$ sein müßte.

Aber auch $n = 3$ ist nicht möglich. Man erhält dafür

$s = 61{,}894,\quad h_1 = 43{,}113,\quad h_2 = 28{,}652,$
$r = 56{,}68,\quad k_1 = 49{,}81,\quad k_2 = 57{,}53,$
$p = 36{,}47$

also h_2 zu klein und k_2 zu groß.

Somit bleiben nur $n = 4$ und $n = 5$, die in der Tat mit ihren Werten die Ungleichungen erfüllen:

n	=	4	5
s	=	50,76	44,946
r	=	45,56	40,01
h_1	=	40,877	38,925
k_1	=	33,22	24,50
h_2	=	30,468	30,792
k_2	=	42,79	34,68
p	=	37,31	40,567
B	=	0,8206	0,7974

Den Schluß der Anordnungstypen sollen die Systeme bilden, bei denen an jedem der Pole sich ein Element befindet, also die Systeme

$Pm\,R_n\,P$, wo $m = 1, 2, 3, 4 \ldots\ldots$

16. $P\,R_n\,P$ (Fig. 16). Hier ist

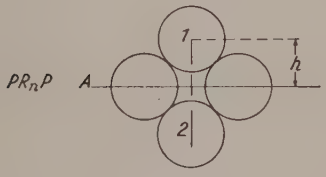


Fig. 16

$$s = \frac{\pi}{2},\quad h = \frac{\pi}{2},\quad k = \frac{\pi}{n}.$$

Wegen k, das $\geq \frac{s}{2}$ sein muß, scheidet $n = 5$ aus;

$n = 2$ liefert einen labilen Viererring auf einem größten Kreis, $n = 3, 4$ die bekannten Systeme mit 5 bzw. 6 Elementen.

17. $P\,2\,R_n\,P$ (Fig. 17). Am einfachsten ergibt sich s aus dem kleinsten Dreieck der Figur, das

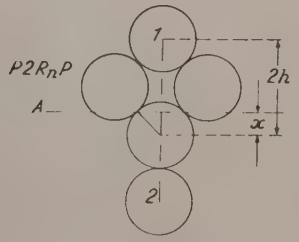


Fig. 17

$$\cos\frac{s}{2} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - s\right) \cdot \cos\frac{\pi}{2 \cdot n}$$

oder

$$\sin\frac{s}{2} = \frac{1}{2 \cdot \cos\frac{\pi}{2 \cdot n}}$$

liefert.

n	=	2	3	4	5
s	=	90	70,53	65,54	63,43
r	=	90	65,91	60,49	58,28
h	=	45	54,74	57,23	58,28
k	=	90	54,74	40,09	31,72
B	=	0,8787	0,7342	0,7955	0,8964

18. $P\,3\,R_n\,P$. Wegen der Symmetrie zum Äquator sind nur Halbfiguren gezeichnet.

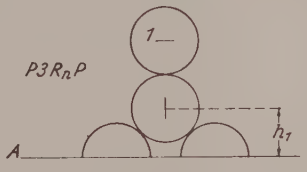


Fig. 18 a

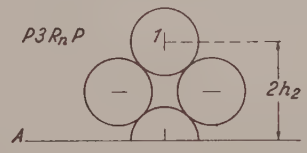


Fig. 18 b

Aus

(1) $h_1 + s = \frac{\pi}{2}$ bzw. (1) $2 \cdot h_2 = \frac{\pi}{2}$

(2) $k_1 = \frac{\pi}{n}$ (2) $\operatorname{tg} h_2 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\frac{\pi}{n}$

(3) $\cos k_1 \cdot \cos h_1 = \cos s$ (3) $\sin k_2 = \sin s \cdot \sin\frac{\pi}{n}$

folgt

$$\operatorname{tg} s = \frac{1}{\cos\frac{\pi}{n}};$$

$$\sin k_2 = \frac{\operatorname{tg} s}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 s}} \cdot \sin\frac{\pi}{n} = \frac{\sin\frac{\pi}{n}}{\sqrt{1 + \cos^2\frac{\pi}{n}}},$$

$n = 2$ scheidet aus, weil $s = \frac{\pi}{2}$ sich ergibt.

$n = 3$ liefert $s = 63{,}43$ und das zu kleine $h_1 = 26{,}56$. Mit dieser Feststellung ist die Fußnote 5 meines früheren Aufsatzes zu streichen. Es bleiben nur $n = 4$ und $n = 5$.

n	s	r	h_1	k_1	h_2	k_2	B
4	54,74	49,44	35,26	45,00	45,00	35,28	0,7837
5	51,03	45,83	38,97	36,00	45,00	27,20	0,8288

19. $P\,4\,R_n\,P$ (Fig. 19). Hier sind 2 Wege möglich, die den Gleichungssystemen

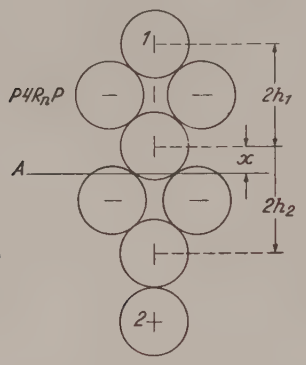


Fig. 19

(1) $2 \cdot h_1 + 2 \cdot h_2 + s = \pi$ bzw. (1) $2 \cdot h_1 + x = \frac{\pi}{2}$

(2) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n}$ (2) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n}$

(3) $\cos h_2 \cdot \cos k_2 = \cos s$ (3) $\cos x \cdot \cos \frac{\pi}{2n} = \cos \frac{s}{2}$

(4) $\operatorname{tg} k_2 = \sin (h_2 + s) \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{n}$

entsprechen, aber bezüglich der Genauigkeit in der Bestimmung der Größe s Unterschiede zeigen. Der erste ist vorzuziehen. Man erhält aus (3) und (4)

$$\cos^2 h_2 = \cos^2 s \cdot \left[1 + \sin^2 (h_2 + s) \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}\right]$$

oder

$$(5) \quad \frac{\sin (s - h_2)}{\sin (s + h_2)} = \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}.$$

Daraus folgt

$$(6) \quad \operatorname{tg} h_2 = \operatorname{tg} s \cdot \frac{1 - \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}}{1 + \cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n}} = \frac{1}{\operatorname{tg}\left(h_1 + \frac{s}{2}\right)} =$$

$$= \frac{1 - \operatorname{tg} s \cdot \operatorname{tg} \frac{s}{2} \cdot \cos \frac{\pi}{n}}{\operatorname{tg} \frac{s}{2} + \operatorname{tg} s \cdot \cos \frac{\pi}{n}}.$$

(3) des zweiten Systems zeigt, daß $s \gtrsim \frac{\pi}{n}$ sein muß.

Es läßt sich leicht zeigen, daß $n = 2$ und $n = 3$ ausscheiden Für $n = 2$ folgt $s = \frac{\pi}{2}$ es haben aber nur 6, nicht 10 Elemente auf der Kugel Platz. Auch $n = 3$ liefert kein System, da nach dem Obengesagten $s \gtrsim \frac{\pi}{3}$ sein müßte und für ein System mit 14 Elementen eine über das theoretische Maximum hinausgehende Bedeckung von 0,9380 haben würde. Ohne die Heranziehung der Bedeckung läßt sich $n = 3$ ausscheiden, weil es $s = 61{,}05$, $h_1 = 42{,}11$, $h_2 = 17{,}39$ liefert, also h_2 nicht die Bedingung $h_2 \gtrsim \frac{s}{2}$ erfüllt.

Es existieren nur die Systeme $n = 4$, und $n = 5$ mit den Werten

n	s	r	h_1	k_1	h_2	k_2	x	B
4	49,54	44,39	39,66	32,54	25,57	43,99	10,60	0,8280
5	44,40	39,50	38,39	24,25	29,41	34,90	13,26	0,8151

Zusammenfassung.

Zuerst wird das Bild von Kugeln auf einer Zentralkugel in ein einfacheres, aber äquivalentes, von Kreisen auf einer Kugeloberfläche verwandelt. Die behandelten Kreissysteme haben sämtlich eine Symmetrieachse. Es werden zunächst reine Ringsysteme, darauf Ringsysteme mit einem Kreis in einem der Achsenpole, und schließlich Ringsysteme mit je einem Kreis in den Achsenpolen untersucht. (2. Teil folgt.)

* * *

Herrn Prof. Wo. Ostwald und Herrn Prof. G. F. Hüttig bin ich für die Anregung dankbar, meine zum größten Teil schon früher abgeschlossenen Untersuchungen zusammenfassend zu veröffentlichen.

Aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik an der Königlichen Dänischen Technischen Hochschule, Kopenhagen (Dänemark).

Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen.

Von A. H. M. Andreasen (Kopenhagen, Dänemark)
unter Mitwirkung von K. Skeel-Christensen und B. Kjaer.

(Eingegangen am 30. März 1943)

Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zweck unternommen, eine Reihe von so weitgehend wie möglich monodispersen, innerhalb des Korngrößenbereiches von etwa 3 μ bis hinunter zu den Kolloiden, mindestens aber bis zu 0,3 μ hinunter liegenden Stoffen herzustellen, um dieselben bei einer möglichst genauen Untersuchung über die Gesetze der Extinktion des Lichtes bei seinem Wege durch, sowie der Reflexion des Lichtes an einer Suspension solcher Stoffe, als Funktion der Teilchengröße derselben anwenden zu können. In diesem Korngrößenbereich tritt bekanntlich ein Maximum sowohl für die Extinktion als auch für die Reflexion auf, indem diese zwei Eigenschaften mit abnehmender Korngröße nicht mehr auf die sogenannte Clausius-Trübung, d. h. Brechung und Zurückwerfung, sondern auf die Rayleigh-Trübung zurückzuführen sind.

Ausgeprägt monodisperse Teilchenfraktionen sind bereits von Perrin (10) im Zusammenhang mit seinen berühmten Untersuchungen zur Bestimmung der Loschmidtschen Zahl hergestellt worden. Sein Verfahren bestand darin, daß zuerst eine Suspension von Gummigutt-Teilchen in Wasser hergestellt, welche dann durch monatelanges Zentrifugieren fraktioniert wurde. Die Korngrößen, mit welchen hierbei gearbeitet wurde, lagen innerhalb des Gebietes von 0,5—2 μ. Es war naheliegend, entsprechende Kornfraktionen ebenso herzustellen oder mit Hilfe der Dekantiermethode auf der Grundlage der Schwerkraftsedimentation, wie dieselbe z. B. bei Gelegenheit einer vom Verfasser vorgenommenen Untersuchung über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für nicht-kugelförmige Teilchen durch wiederholtes Absaugen einer Flüssigkeitssäule mittels eines Ventilhebers durchgeführt worden ist (2); aber selbst wenn man die Kornscheide zwischen zwei Fraktionen durch zehnmalige Dekantation abgrenzt, erhält man auf diese Weise keine so monodispersen Fraktionen, wie sie in dem hier besprochenen Fall wünschenswert wären. Es kommt hinzu, daß eine derartige Fraktionierung für die kleineren Teilchen eine sehr lange Zeit erfordert. Es war daher naheliegend, die Herstellung der gewünschten Präparate auf anderem Wege zu versuchen, nämlich durch eine passende Kondensation, wie diese z. B. bei der Bildung einer unlöslichen Verbindung durch Zusammengießen zweier Lösungen stattfindet. Diese Untersuchungen nahmen allmählich derartig an Umfang zu, daß sie nunmehr für sich veröffentlicht werden, in der Hoffnung, daß sie zu unserer Kenntnis der Kondensationsphänomene einen Beitrag liefern können.

Im Gegensatz zu den gemahlenen Produkten, in denen sämtliche Korngrößen von den kolloiden bis zu den größten vorkommenden gewichtsmäßig einigermaßen gleichmäßig vertreten sind, sind die durch Fällung in flüssigem Medium entstandenen Produkte meistens in viel höherem Grade monodispers. So sind die durch doppelte Umsetzung bei gewöhnlichem Zusammengießen der betreffenden Salzlösungen entstehenden unlöslichen Stoffe oft derartig gleichmäßig in bezug auf ihre Korngröße, daß nur Korngrößen innerhalb etwa einer halben Zehnerpotenz in ihnen vertreten sind. In einzelnen Fällen ist die Korngleichmäßigkeit noch weitgehender.

Bekanntlich gibt es eine außerordentlich große Zahl von Arbeiten, die sich mit dem Habitus der schwerlöslichen Verbindungen beschäftigen, welche im flüssigen Medium durch Kondensation unter verschiedenen Bedingungen entstehen. Es seien hier die zahlreichen Untersuchungen von P. P. v. Weimarn (13) genannt, welche weiterhin die Veranlassung für ähnliche Untersuchungen von Büchner und Kalff (5) waren, ferner solche von Bancroft (3). Hierzu kommen Arbeiten von Free (6) und Weiser (14), ferner von Odén (8) und Wolff (16). Diese Untersuchungen betreffen die Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen der ausgefällten festen Stoffe, insbesondere von beinahe unlöslichen Salzen und den Fällungsbedingungen, wobei Fällungen in Form von Gelen, Kristallskeletten, Sphärolithen und wohlentwickelten, vollflächigen Kristallen unterschieden werden und gleichzeitig die Größe der so ausgefällten Teilchen behandelt wird. Aber nur die Arbeit von Odén beschäftigt sich etwas eingehender mit der größeren oder geringeren Korngleichmäßigkeit der ausgefällten Stoffe. In diesem Zusammenhang seien endlich Arbeiten von Bechhold und Hebler (4) sowie von Owe (9) genannt, die sich dasselbe Ziel wie die vorliegende Untersuchung gesetzt hatten, aber wo die Korngleichmäßigkeit der hergestellten Produkte offenbar ebenfalls nicht so weitgehend untersucht worden und offenbar auch nicht so

ausgeprägt gewesen ist, wie dies bei der vorliegenden Untersuchung erwünscht war.

Es lag indessen nahe, auf der Grundlage der oben erwähnten Arbeiten fortzufahren, bei denen vorzugsweise Präparate von Bariumsulfat hergestellt worden sind. Man kann gerade diesen Stoff als besonders geeignet für Untersuchungen über den Durchgang des Lichtes durch Suspensionen ansehen, weil die Messungen dann ihre besondere Allgemeingültigkeit dadurch erhalten, daß der Stoff farblos ist und daß die Stabilitätsbedingungen in wässerigen Aufschlämmungen hier wohlbekannt sind, so daß es keine Schwierigkeiten zu bieten scheint, stabile wässerige Suspensionen herzustellen.

Die demzufolge vorgenommenen Versuche ergaben indessen, daß sich beim Zusammengießen von wässerigen Lösungen von Bariumrhodanid und Schwefelsäure oder Natrium-, Ammonium- oder Magnesiumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur durchgehend Kristallskelette bildeten, welche nur einigermaßen gleich groß waren. Es erscheint jedoch wenig verlockend, mit solchen Kristallskeletten zu arbeiten, da diese die Allgemeingültigkeit der Meßergebnisse herabsetzen, einerseits wegen der besonderen Teilchenform, andererseits weil solche Kristallskelette leicht zerbrechen, wodurch eine ursprünglich vorhandene Monodispersität verlorengeht. Es wurden indessen bessere Ergebnisse erzielt, indem man zu den verwendeten Lösungen die löslichkeitsvergrößernden Stoffe Salz- oder Salpetersäure hinzusetzte. Hierdurch vermeidet man die Bildung von Kristallskeletten und erhält statt dessen nur kompakte Teilchen, nämlich je nach den näheren Bedingungen vollflächige Kristalle oder Sphärolithen. Beim Zusatz nur geringer Mengen von Säure war jedoch zugleich eine Erwärmung der betreffenden Lösungen vor dem Zusammengießen erforderlich. Es zeigte sich ferner bei diesen Versuchen, daß die Art der benutzten löslichen Bariumsalze und Sulfate von geringerer Bedeutung für das Ergebnis ist, wenn ein Zusatz von starker Säure stattfindet.

Fig. 1 zeigt eine Mikrophotographie eines Bariumsulfates, welches derart entstanden ist, daß 3 cm³ $^1/_6$ molare Bariumchloridlösung, mit 75 cm³ Wasser verdünnt, nach Zusatz von 0,8 cm³ 10-n-Salzsäure in kochendem Zustand in eine kochende Lösung von 3 cm³ $^1/_6$ molarer Schwefelsäure in 75 cm³ Wasser gegossen wurden. Ein ähnliches Resultat erhielt man, wenn man die letztgenannte Lösung in die erste goß, sowie durch Zusatz der Salzsäure zur Schwefelsäurelösung statt zur Bariumchloridlösung. Wenn die Fällung indessen derart durchgeführt wurde, daß die beiden Lösungen, jede aus ihrem Becherglas, schnell in ein drittes Becherglas gegossen wurden,

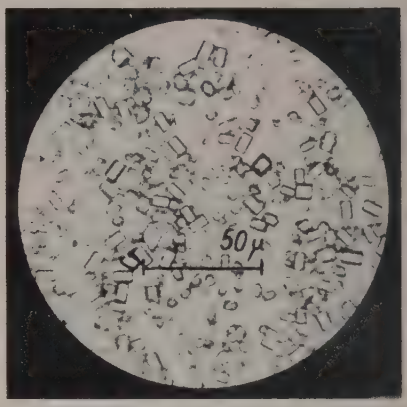


Fig. 1. Bariumsulfat.

Fig. 2. Bariumsulfat.

wobei die Salzsäuremenge vorher gleichmäßig auf die beiden Lösungen verteilt worden war, so erhielt man das in Fig. 2 gezeigte Ergebnis, bei dem die Korngleichmäßigkeit viel ausgeprägter ist. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde daher diese letzte Methode des Zusammengießens verwendet. Die untenstehende Tabelle I gibt die Bedingungen bei einigen der zahlreichen durchgeführten Versuche sowie die dabei erzielten Ergebnisse an. Die verwendeten Bariumchlorid- bzw. Schwefelsäurelösungen enthielten 40 g $BaCl_2$, 2 H_2O bzw. 16 g H_2SO_4 je Liter, was einer Molarität von etwa $^1/_6$ entspricht.

Im ganzen haben die vorgenommenen Versuche gezeigt, daß man durch Fällung von Bariumsulfat in salzsaurer Flüssigkeit beinahe monodisperse Sphärokristalle innerhalb des Korngrößenbereiches von etwa 4—1,5 μ herstellen kann. Versuche, zu geringeren Korngrößen zu gelangen, indem man den Lösungen entweder Stoffe zusetzte, von denen man annehmen kann, daß sie

Tabelle I.

1. Becherglas, cm³				2. Becherglas, cm³						
$BaCl_2$-Lösung	Salzsäure	Wasser	Propylalkohol	H_2SO_4-Lösung	Salzsäure	Wasser	Propylalkohol	Temp. °C	Korngröße μ	Bemerkungen
3	0,8	75	0	3	0	75	0	100	—	Fig. 1
3	0,4	75	0	3	0,4	75	0	100	—	Fig. 2
10	0,4	40	0	10	0,4	40	0	100	—	Fig. 3
10	10	10	0	10	10	10	0	100	—	Fig. 4
10	10	10	0	10	10	10	0	20	2,9	Fig. 5
5	10	10	0	5	10	10	0	20	2,0	
5	7,5	12,5	0	5	7,5	12,5	0	20	2,8	Monodisperse Sphärokristalle
15	7,5	2,5	0	15	7,5	2,5	0	20	3,1	
5	5	15	0	5	5	15	0	20	3,0	
5	5	10	5	5	5	10	5	20	2,7	
5	5	5	10	5	5	5	10	20	1,8	
5	5	5	20	5	5	0	25	20	0,32	

kräftig an der Oberfläche der Bariumsulfatteilchen adsorbiert werden, wie beispielsweise Gelatine, oder solche Stoffe, die die Löslichkeit des Bariumsulfates stark herabsetzen, wie beispielsweise Alkohol, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Entweder war die Wirkung zu geringfügig, oder die kompakte Kornform ließ sich nicht aufrechterhalten, und zugleich war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wenig zufriedenstellend. In der obengenannten Tabelle sind einige Versuche unter Zusatz von Propylalkohol angeführt, bei denen die Wassermenge entsprechend vermindert wurde.

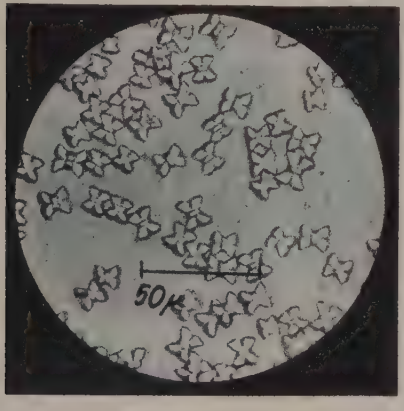


Fig. 3. Bariumsulfat.

Es erwies sich ebenfalls als unmöglich, in beträchtlichem Grade noch größere Teilchen herzustellen, indem man die bei früheren Fällungen entstandenen Teilchen wiederholt als Substrat für spätere, in gleicher Weise durchgeführte Fällungen benutzte. Dieses Verfahren hatte zwar zur Folge, daß die zuerst dargestellten Körner weiter wuchsen, aber gleichzeitig entstanden allmählich auch neue und daher kleinere Körner.

Einige orientierende Versuche, auf entsprechende Weise monodisperse Stoffe aus Kalzium-, Strontium- oder Bleisalzen herzustellen, ergaben,

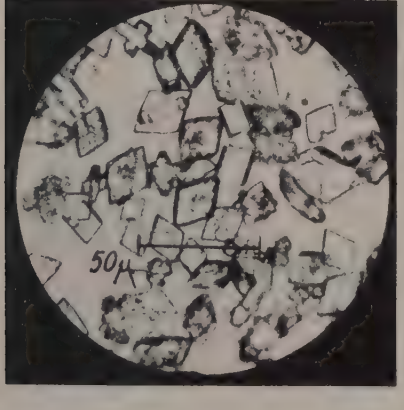


Fig. 4. Bariumsulfat.

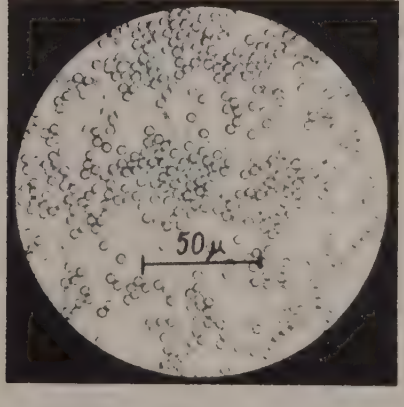


Fig. 5. Monodisperses Bariumsulfat.

daß die Verhältnisse hier nicht so günstig lagen wie bei den Bariumsalzen. Es wurde indessen versucht, auf anderen Wegen weiterzukommen (vgl. weiter unten).

Obwohl unsere Kenntnisse über die Reaktionskinetik beim Entstehen einer neuen Phase allmählich an Umfang zugenommen haben (11), bedeutet dies doch nicht durchaus, daß wir auf Grund dessen bereits genügende Anweisungen erhalten können, um die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum derart reguliert werden können, daß das Ziel der vorliegenden Untersuchung ohne weiteres erreicht werden kann. Auch die von Volmer angestellten und im übrigen grundlegenden Betrachtungen über unsere Mittel zur Regulierung der Teilchengröße des abgeschiedenen Stoffes (12) scheinen keine genügend präzisen Anweisungen hierüber geben zu können. Indessen spricht viel dafür, daß die Chance für das Entstehen von homodispersen Stoffen sich jedenfalls nicht verringert, wenn man dafür sorgt, daß die Kondensation unter solchen Bedingungen vor sich geht, daß die zusammengegossenen Lösungen während einiger Zeit als homogene Mischung vorliegen, bevor die Kondensation stattfindet. Dies wird annähernd ermöglicht durch die Wahl solcher Bildungsbedingungen, daß der betreffende Kondensationsprozeß durch eine langsamer verlaufende Reaktion in seiner Geschwindigkeit bestimmt wird. Im folgenden sollen einige Untersuchungen über die Möglichkeit der Herstellung monodisperser Stoffe auf Grund derartiger Reaktionen besprochen werden.

1. Beim Nachweis von Zuckerarten mit Hilfe der Fehlingschen Lösung dauert es bekanntlich nach der Mischung der betreffenden Flüssigkeit eine Zeitlang, bis eine Abscheidung von Kuprooxyd stattfindet, wenigstens wenn die Temperatur unter etwa 60° C liegt. Es zeigte sich denn auch, daß man mit den gewöhnlichen, mit Fehlingscher Lösung leicht reagierenden Zuckerarten, wie Dextrose, Laktose und Dextrin, ausgeprägt monodisperse Präparate erhält, nämlich würfelförmige Kristalle mit einer Korngröße von etwa 2 μ, wenn die Abscheidung durch Erwärmen im Reagensglas unter Umschütteln erfolgt (vgl. Fig. 6). So liegen die Verhältnisse jedoch nur, wenn man die Fehlingsche Lösung in bedeutendem Überschuß verwendet. Ein Überschuß an der betr. Zuckerart gibt ein wesentlich feineres Produkt, welches sich nicht in monodisperser Form abscheidet.

2. Es zeigte sich weiterhin, daß man das rote Merkurijodid als primäre Abscheidung in monodisperser Form erhalten kann, wenn man eine Lösung von Merkurijodat mit einer ganz schwach sauren Lösung von Natriumsulfit zusammen-

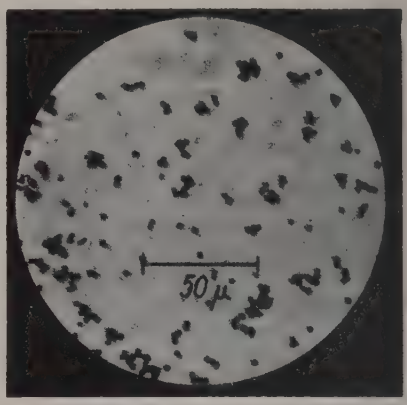


Fig. 6. Monodisperses Kupferoxydul.

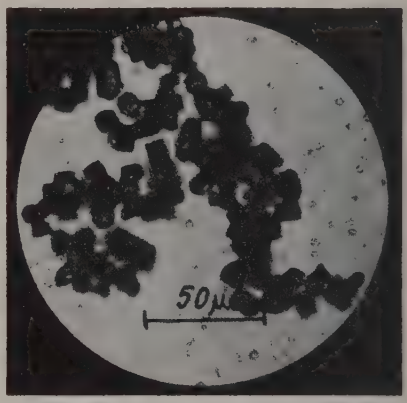


Fig. 7. Monodisperses Merkurijodid.

gießt. Wie bei Landolts gekoppelter Reaktion hat man Grund anzunehmen, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion:

$$JO_3^- + 3\,SO_3^{--} = J^- + 3\,SO_4^{--}$$

hier genügend langsam verläuft, daß eine Vermischung stattfinden kann, bevor die Fällung eintritt. Das in Fig. 7 dargestellte Präparat, das als beinahe gleichgroße tetragonale Kristalle von der Größe etwa 10 μ vorlag, ist auf diese Weise hergestellt, indem eine Lösung von 0,5 g Natriumjodat und 0,3 g Merkurichlorid in 150 cm³ Wasser zusammengegossen wurde mit einer Lösung von 3 g Natriumsulfit in 50 cm³ Wasser, zu der einige Tropfen Salzsäure bis zum p_H-Wert von etwa 6,4 zugesetzt worden waren. Nachdem 10 Sekunden kräftig geschüttelt wurde, wurde die Mischung ruhig hingestellt und hielt sich etwa eine Minute klar, wonach spontan die rote Modifikation sich ausschied. In vielen Fällen scheidet sich jedoch an Stelle dessen die gelbe Modifikation oder Mischungen der roten und gelben ab, die dann all-

mählich gänzlich in die rote Form übergehen (vgl. Ostwalds Stufenregel). Durch Zusammengießen von Jodkalium- und Merkurichloridlösungen gelang es in keiner Weise, ein Präparat herzustellen, das nur annähernd so monodispers gewesen wäre, wie das durch Reduktion von Jodat hergestellte.

3. Auf entsprechende Weise gelang es, monodisperses Thalliumjodid aus dem Jodat herzustellen. Die hierbei entstandenen Körner waren viel kleiner als diejenigen des Merkurijodids.

4. Es wurde auch versucht, auf Grund einer genügend langsam verlaufenden, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion Fällungen aus Kuprioxalat herzustellen, indem zu ammoniakalischen Lösungen dieses Salzes ein Überschuß von Formaldehyd- oder Azetaldehydlösung zugesetzt wurde, so daß sich Hexamethylentetramin bzw. Aldehydammoniak bilden konnten, wobei solche Bedingungen gewählt wurden, daß eine Durchmischung stattfinden konnte, bevor die Abscheidung einsetzte. Die erhaltene, aus Sphärolithen bestehende Abscheidung war indessen nicht monodispers.

Bei den derart vorgenommenen Untersuchungen war es offenbar nicht gelungen, systematisch Präparate der gewünschten Art darzustellen. Es kam hinzu, daß es nicht möglich war, stabile wässerige Aufschlämmungen aus dem Merkurijodid herzustellen, weil die Kristalle wasserabstoßend sind und eine Neigung zum Obenaufschwimmen besitzen. Der Grund dafür, daß nicht systematisch gleichgroße Kristalle in Systemen entstehen, in welchen Homogenität herbeigeführt werden kann, bevor die Abscheidung stattfindet, muß vermutlich in erster Linie darin gesucht werden, daß in diesen Fällen nicht immer notwendigerweise im Verlaufe der Abscheidung eine allmähliche Verminderung der Übersättigung stattfindet. Wenn nämlich die Abscheidung des Stoffes zu irgendeinem Zeitpunkt nicht schneller verläuft als seine Bildung, wird die Keimbildung noch lange hinterher einsetzen können, nachdem die zuerst entstandenen Keime zu Partikeln geworden sind. Es wird also unter solchen Bedingungen nicht möglich sein, die erwünschte Monodispersität zu erzielen.

5. Man suchte indessen nach einer Reaktion, bei der Bariumsulfat durch einen von einer passend langsam verlaufenden chemischen Reaktion bestimmten Prozeß abgeschieden wurde. Eine solche wurde gefunden in dem Zusammengießen von Lösungen eines Bariumsalzes und von Natriumthiosulfat unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat ist von Nabl (7) und Willstätter (15) untersucht worden. Nach dem letztgenannten sollte man, wenn keine Säure zugesetzt wird, die summarische Reaktionsgleichung folgendermaßen schreiben können:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 4\,H_2O_2 = Na_2SO_4 + Na_2S_3O_6 + 4\,H_2O.$$

Dies stimmt soweit gut mit dem hier Gefundenen überein, als man bei Überschuß von Bariumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd nur wenige Prozent mehr Bariumsulfat erhielt, als der obenstehenden Reaktionsgleichung mengenmäßig entspricht. Abel (1) hat in einer Reihe von Arbeiten die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat zu katalytischen Studien verwendet. Er arbeitete in essigsaurer Flüssigkeit, unter welchen Umständen sich normalerweise Natriumtetrathionat und kein Sulfat bildet. Er fand, daß die Reaktion stark durch Kupfersalze und Molybdate katalysiert wird, wobei im letzten Fall das Ergebnis die Bildung von Sulfat an Stelle von Tetrathionat war. Bei den in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Versuchen wurde ebenfalls eine Beschleunigung der Abscheidung des Bariumsulfates durch Zusatz von Kupfersalzen und Molybdaten gefunden, aber es zeigte sich, daß solche Zusätze nicht den hier erstrebten Zweck förderten. Bei Gegenwart von Bariumsalzen tritt also erst einige Zeit nach dem Vermischen, und zwar recht plötzlich, eine milchartige Trübung, die schnell zunimmt, auf, und der abgeschiedene Stoff erscheint unter dem Mikroskop in Form länglicher Sphärolithe, meist von gleichmäßiger Größe. Die Zeitspanne vom Zusammengießen der Lösung bis zum Erscheinen von Unklarheit kann von einigen Sekunden bis zu einigen Minuten variieren, indem dieselbe, wie zu erwarten, mit wachsender Konzentration der reagierenden Komponenten und mit steigender Temperatur stark abnimmt. Während der Reaktion ändert sich die Wasserstoffionenkonzentration, was durch Zusatz von Bromthymolblau verfolgt werden kann. Unter den unten angegebenen Konzentrationsbedingungen fällt dieselbe gleich nach dem Zusammengießen der Lösungen auf einen p_H-Wert von etwa 7,4 und behält diesen Wert bei, wenn die Ausscheidung einsetzt, wonach der p_H-Wert in der folgenden Stunde langsam auf etwa 3,2 fällt. Zu diesem Zeitpunkt riecht die Mischung nach Schwefelwasserstoff. Es hat sich bei den zahlreichen durchgeführten orientierenden Versuchen gezeigt, daß die Ergebnisse in bezug auf die Dispersität des gefällten Bariumsulfates nur einigermaßen reproduzierbar waren, was jedoch kaum wunderzunehmen braucht, wenn man bedenkt, daß man mit übersättigten Systemen arbeitet. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, daß die Korngleichmäßigkeit am ausgeprägtesten war, wenn man mit einem geeigneten Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd arbeitete. Es zeigte sich fernerhin, daß nicht alle benutzten Ausgangsprodukte gleich

gute Resultate ergaben. Die besten wurden mit einem Bariumchloridpräparat zur Analyse und einem Natriumthiosulfatpräparat, gleichfalls zur Analyse, erzielt. Es ist jedoch zweifelhaft, ob die Reinheit der angewendeten Präparate im gewöhnlichen Sinne des Wortes von Bedeutung ist; denn auch das gewöhnliche, von den Photographen benutzte technische Thiosulfat, das aus etwa 4 mm großen Kristallen von gleichmäßiger Größe besteht, erwies sich als brauchbar. Als Wasserstoffsuperoxyd war Mercks Perhydrol das beste, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß das gewöhnliche 30proz. Wasserstoffsuperoxyd mit Schwefelsäure stabilisiert ist.

Bei den folgenden Versuchsserien entschloß man sich, auf die Weise zu arbeiten, daß man Lösungen von 10 g $BaCl_2$, 2 H_2O und 20 g $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O je Liter herstellte, indem gleichgroße Flüssigkeitsmengen unter diesen Bedingungen sich mit guter Annäherung stöchiometrisch verhalten. Durch Zusammengießen von je 100 cm^3 dieser Lösungen unter Zusatz der benötigten Menge Wasserstoffsuperoxyd erhält man eine Bariumsulfatmenge von ungefähr einem Gramm. Normalerweise wurde eine Perhydrolmenge von 5 cm^3 verwendet, d. h. etwa dreimal soviel wie die berechnete Menge. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde den 100 cm^3 Bariumchloridlösung zugesetzt, und zu den 100 cm^3 Thiosulfatlösung wurde soviel Wasser oder andere Flüssigkeiten gegeben (vgl. weiter unten), daß das Endvolumen 250 cm^3 betrug. Vor dem Zusammengießen wurden die zwei Lösungen in ihren Bechergläsern auf 20° C temperiert, worauf sie gleichzeitig schnell in einen konischen Halbliterkolben gegossen wurden. Dieser Prozeß dauerte etwa 6 Sekunden. Der Kolben wurde sofort danach mit einem Gummistopfen verschlossen und nunmehr etwa 20 Sekunden kräftig geschüttelt. In den folgenden Minuten wurde die Flüssigkeit gleichmäßig in plätschernder Bewegung gehalten, und der Zeitpunkt für das Auftreten einer deutlichen Unklarheit wurde notiert. Es zeigte sich, daß die Temperatur unter diesen Versuchsbedingungen um etwa 3° C stieg, wobei das Maximum nach etwa 8 Minuten erreicht wurde, sowie daß eine deutliche Unklarheit etwa 24 Sekunden nach dem Zusammengießen der Stoffe ohne fremde Zusätze auftrat.

Nach etwa $^1/_2$—1 Stunde wurde die Flüssigkeit abdekantiert oder abzentrifugiert, wonach das abgeschiedene Bariumsulfat mit destilliertem Wasser ausgewaschen und in 100 cm^3 0,003 mol Natriumpyrophosphatlösung in einem Meßzylinder aufbewahrt wurde, da man damit rechnen konnte, daß die Aufschlämmung unter diesen Bedingungen stabil war. Die dargestellten Produkte wurden unter dem Mikroskop untersucht, und die Korngröße wurde bestimmt durch Beobachtung der Tiefe der Grenzschicht unter der Flüssigkeitsoberfläche, nachdem die durch Aufschütteln hergestellte homogene Suspension eine geeignete Zeitlang ruhig gestanden hatte. Die Korngrößen wurden dann auf Grund des Stokesschen Gesetzes aus der Sedimentationszeit und der Tiefe der Grenzschicht berechnet. Es zeigte sich, daß die Korngröße der ohne Zusatz irgendwelcher Art hergestellten Produkte — ohne daß man bestimmte Ursachen dafür angeben könnte — zwischen 2,8 und 4,2 μ variieren konnte, wobei jedoch bei ein und demselben Produkt die Korngleichmäßigkeit stets besonders ausgeprägt war. Als Ausdruck für die Korngröße wird hier — wie überall in der vorliegenden Arbeit — die Kantenlänge des Würfels benutzt, der dasselbe Volumen besitzt wie das betrachtete Korn. Für Bariumsulfat ist mit einem spez. Gewicht von 4,5 gerechnet worden. Bei einem Versuch, bei dem das gesamte Flüssigkeitsvolumen durch Zugabe von Wasser von 250 cm^3 auf 1 Liter vermehrt worden war, zeigte es sich, daß die Korngröße dadurch auf ca. 6 μ vergrößert wurde; die Korngleichmäßigkeit war hier jedoch weniger hervortretend.

Es wurde auch hier versucht, größere Körner darzustellen, indem man zu den Flüssigkeiten, durch deren Zusammenbringen die Abscheidung stattfinden soll, vor dem Zusammengießen ein bereits abgeschiedenes Produkt setzte, welches also als Substrat für die folgende Fällung dienen konnte. Es zeigte sich denn auch, daß man auf diese Weise ein Wachstum der ursprünglichen Körner erzielen konnte. Indessen erhielt man bei der fortgesetzten Wiederholung des Verfahrens allmählich immer weniger monodisperse Produkte, weil zugleich kleine Mengen von neuen Körnern entstanden, während gleichzeitig die großen Körner eine Tendenz zum Zusammenwachsen aufwiesen.

Einige orientierende Versuche, auf entsprechende Weise monodisperse Stoffe aus Kalzium-, Strontium- oder Bleisalzen herzustellen, ergaben, daß die Verhältnisse hier längst nicht so günstig lagen wie bei den Bariumsalzen.

Es wurde nunmehr versucht, durch Zusatz verschiedener Stoffe den Dispersitätsgrad zu erhöhen. Von den verschiedenen untersuchten Zusätzen, welche die Korngleichmäßigkeit nicht aufhoben, erwiesen sich Zitrate als ganz besonders wirksam. Es zeigte sich nämlich, daß man durch deren Zusatz selbst in verhältnismäßig kleinen Mengen einen starken Rückgang der Größe der ausgefällten Körner bewirken konnte. Es soll hier nicht näher diskutiert werden, ob diese Wirkung ein Ergebnis der Pufferwirkung des Zitrates oder der Adsorption des Zitrations auf den abgeschiedenen Bariumsulfatpartikeln ist. Die besten Ergebnisse wurden durch Verwendung von nor-

malem Natrium- oder Kaliumzitrat erzielt. Eine solche Zitratzugabe wirkte zugleich stark verlängernd auf die Zeitspanne zwischen Zusammengießen und beginnender Ausfällung. Tabelle II und Fig. 8 zeigen, wie diese Zeit sich mit der in die 250 cm³ 20° C warmer Lösung eingeführten Zitratmenge verändert, welche als Kubikzentimeter 0,5 mol normaler Natriumzitratlösung angegeben ist.

Tabelle II und Fig. 9 zeigen weiterhin, wie sich die Korngröße des abgeschiedenen Bariumsulfates mit dem Zitratzusatz verändert. Die Messungen bilden eine Serie, innerhalb welcher man mit allen Mitteln versucht hat, die Identität zu bewahren, sowohl in bezug auf die verwendeten Stoffe (einschließlich des destillierten Wassers), als auch in bezug auf die Temperatur und die Art und Weise des Zusammengießens. Die Streuung der Meßergebnisse zeigt, daß es nicht möglich ist, in bezug auf die Korngröße eine völlige Reproduzierbarkeit zu erzielen. Die Monodispersität könnte insoweit als zufriedenstellend bezeichnet werden, als es sich gezeigt hat, daß die Stoffkonzentration in dem zur Aufbewahrung der Suspension benutzten Zylinder in der doppelten Tiefe derjenigen der Grenzschicht unter der Flüssigkeitsoberfläche höchstens 20 Proz. unter der ursprünglichen Konzentration lag, während zugleich die Grenzschicht selbst sich in Sedimentationstiefen bis zu etwa 10 cm ungewöhnlich scharf erhielt (vgl. Fig. 10). In dieser Figur ist einerseits

Tabelle II.

Zugesetzte Menge 0,5mol. Zitratlösung cm³	Zeitspanne vor Ausscheidung Sek.	Korngröße des abgeschiedenen Bariumsulfates μ
0,0	24	2,80 3,35 3,85 4,20
0,5	42	2,65 3,30
1,0	53	2,30 1,85
1,5	62	1,20 1,65
2,5	73	0,80 1,02
5,0	97	0,38
10,0	153	0,22
15,0	185	0,17
25,0	260	0,140
45,0	360	0,140

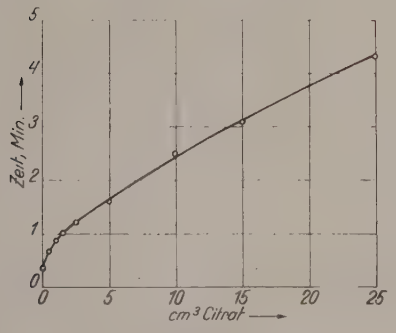


Fig. 8

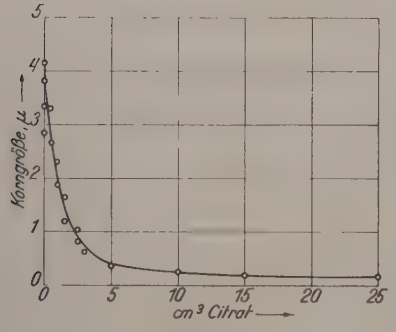


Fig. 9

Fig. 10

der Sedimentationsverlauf eines der dargestellten Präparate von der Korngröße 0,32 μ (Zylinder rechts), andererseits der Sedimentationsverlauf eines Präparates aus feingemahlenem Schwerspat wiedergegeben, welches durch zehnmalige Schlämmung unter Abdekantieren bei der entsprechenden Kornscheide hergestellt ist (Zylinder links). Bei den durch Zusatz von etwa 2 cm³ Zitrat hergestellten Präparaten lagen die Verhältnisse jedoch etwas ungünstiger in bezug auf ihre Monodispersität, insofern sich in ihnen zugleich geringe Mengen von kleineren Körnern befanden. Fig. 11 zeigt eines der dargestellten Präparate von der Korngröße 2,2 μ, dessen Körner durch Zusatz von etwas Tusche zu dem mikroskopischen Präparat hervorgehoben worden sind.

Die Präparate erwiesen sich als nicht unbedingt haltbar, obwohl sie als Aufschlämmungen in

Fig. 11. Monodisperses Bariumsulfat.

einer 0,003 mol Natriumpyrophosphatlösung aufbewahrt wurden. Nach einigen Wochen wiesen die Teilchen Anzeichen des Zusammenwachsens auf, während die Körner zugleich kleine Bruchstücke abspalten konnten. Diese beiden Umstände setzen natürlich die Monodispersität herab.

Wie ersichtlich ist, gelang es, durch Zusatz von etwa 50 cm³ 0,5 mol Zitratlösung bis zu Teilchengrößen von 0,14 μ herunterzukommen. Es wurde gefunden, daß noch größere Zusätze keine weitere Wirkung ausübten. Das feinste der dargestellten Präparate wurde nach 9monatlicher Aufbewahrung im Elektronenmikroskop untersucht. Fig. 12 zeigt das derart bei einer Vergrößerung von 31000mal aufgenommene photographische Bild. Man sieht, daß das Produkt auch in diesem Fall als monodispers und aus länglichen Sphärolithen bestehend bezeichnet werden kann. Die dunklen Partien können vielleicht als durch Rekristallisation des Sphärolithen zum normalen rhombischen Gitter des Bariumsulfates entstanden erklärt werden. Eine solche Rekristallisation erklärt weiterhin die bei den Körnern beobachtete Tendenz zur Abgabe kleiner Teilchen an das Suspensionsmittel.

Die obige Mikrophotographie (Fig. 12) ist von Dr.-Ing. R. Meldau im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemenswerke aufgenommen worden. Für die mir hierdurch erwiesene Hilfe spreche ich hiermit meinen herzlichen Dank aus.

Die Präparate wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung und Untersuchung auf Korngröße zur Bestimmung der Extinktion und Reflexion in den aus ihnen hergestellten Suspensionen verwendet, indem zu diesen Untersuchungen das Pulfrichsche Photometer mit den dazugehörigen, von der Firma Carl Zeiss hergestellten Hilfsapparaten verwendet wurde. Über die hierbei erhaltenen Resultate wird eine spätere Mitteilung berichten.

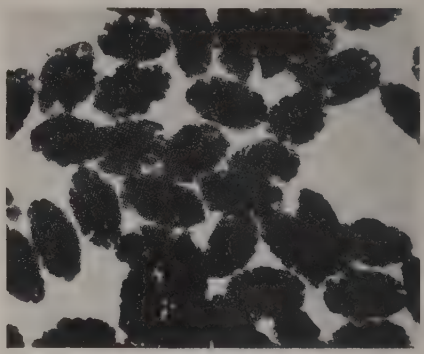


Fig. 12. Monodisperses Bariumsulfat. Korngröße 0,14 μ.

Zusammenfassung.

Es wird untersucht, welche Möglichkeiten für die Herstellung von monodispersen Stoffen durch Kondensation, vorzugsweise von Bariumsulfat, innerhalb des Korngrößenbereiches etwa 3—0,3 μ vorliegen, indem man zuerst das Zusammengießen von Sulfat- und Bariumsalzlösungen unter Zusatz verschiedener Stoffe versucht. Unter diesen Umständen ist es möglich, monodisperse, als Sphärolithe vorliegende Produkte der Korngröße von etwa 3 μ herzustellen durch Zusatz einer löslichkeitsbefördernden starken Säure (Salzsäure) zu den Lösungen, bevor man sie zusammengießt. Wird weiterhin ein die Löslichkeit herabsetzender Stoff (Alkohol) zugesetzt, so wird die Korngröße geringer.

Es wird ferner versucht, monodisperse Stoffe darzustellen mit Hilfe solcher Prozesse, bei denen ein Zusammengießen und Bildung einer homogenen Mischung wegen der Langsamkeit der chemischen Reaktion möglich ist, bevor die Ausscheidung erfolgt. Es wird monodisperses Kuprooxyd durch Zugabe von Fehlingscher Lösung im Überschuß zu einer Lösung einer mit derselben reagierenden Zuckerart dargestellt, weiterhin monodisperses Merkuri- und Thalliumjodid durch Zusammengießen der betreffenden Jodate mit einer Lösung von Natriumsulfit. Endlich wird eine Reihe von monodispersen Produkten aus Bariumsulfat in Form von länglichen Sphärolithen innerhalb des Korngrößenbereiches von etwa 4—0,14 μ dargestellt, indem Lösungen von Bariumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd mit Lösungen von Natriumthiosulfat unter Zusatz von wechselnden Mengen von normalem Natriumzitrat zusammengegossen werden.

Schrifttum.

1. Abel, Mh. Chem. **34**, 1361 (1913).
2. Andreasen, Kolloid-Z. **48**, 175 (1929).
3. Bancroft, J. physic. Chem. **24**, 100 (1920).

4. Bechhold und Hebler, Kolloid-Z. **31**, 70 (1922).
5. Büchner und Kalff, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **28**, 145 (1923).
6. Free, J. physic. Chem. **13**, 114 (1909).
7. Nabl, Mh. Chem. **22**, 737 (1901).
8. Odén, Ark. Kem. Mineral. Geol. Stockholm **7**, 1 (1920).
9. Owe, Kolloid-Z. **32**, 73 (1923).
10. Perrin, C. R. Acad. Sci. **152**, 1380 (1911).
11. Vgl. Volmer, Die chemische Reaktion, Bd. IV (Dresden und Leipzig 1939), 215.
12. Volmer, loc. cit., S. 206ff.
13. v. Weimarn, Kolloid-Z. **2**, **3**, **4** und **5** (1908 bis 1909), weiterhin Kolloid-Beih. **4**, 101 (1913), sowie **18**, 44 (1923).
14. Weiser, J. physic. Chem. **21**, 314 (1917).
15. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1831 (1903).
16. Wolff siehe Volmer, loc. cit., S. 213.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → AB starr.

IV. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.[1])

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 19. April 1943)

2. Teil.

Über die Veränderungen, welche Pulvergemische aus Kupfer und Zinn im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Erhitzung erleiden.

(Mitgeteilt nach Versuchen von Christian Bittner, Hugo Hannawald, Wilhelm Heinz, Josef Pecher und Hellmut Theimer).

Der Verlauf der chemischen Vereinigung zweier fester Oxyde zu einem festen Additionsprodukt war in den letzten zehn Jahren Gegenstand zahlreicher, an verschiedenen Stoffpaaren ausgeführter Untersuchungen (2). Die bei diesen Arbeiten gewonnenen Untersuchungsmethoden wurden jedoch kaum auf Untersuchungen über den Verlauf der Vereinigung zweier fester metallischer Komponenten übertragen. Im nachfolgenden wird über derartige Versuchsergebnisse berichtet, welche an aus Kupfer und Zinn bestehenden Pulvergemischen erhalten wurden.

Das endgültige Reaktionsziel, welchem ein Pulvergemisch zustrebt, ist durch das Zustands-Diagramm bestimmt. Für das System Cu/Sn ist das Zustands-Diagramm recht kompliziert (3). Eine Schmelze von der Zusammensetzung Cu_3Sn erstarrt bei etwa 730° einheitlich zu einer kristallisierten Verbindung, dem β-Cu_3Sn, das sich seinerseits bei 670° in das α-Cu_3Sn umwandelt. Aus den Schmelzen, welche einen höheren Gehalt an Cu haben, als es dem Verhältnis Cu_3Sn entspricht, scheiden sich je nach dem Sn-Gehalt drei verschiedene Mischkristallreihen (α, β, γ) aus, die bei weiterem Abkühlen vielfach Ausscheidungen (z. B. Cu_4Sn aus den γ-Mischkristallen) und Veränderungen erleiden. Bei langsamer Abkühlung auf Zimmertemperatur liegt bei einem Gehalt von 0 bis 13 Proz. Sn (entsprechend $Cu_1Sn_{0,08}$) einheitlich die α-Mischkristallreihe vor, bei einem Gehalt von 13 bis 32 Proz. Sn (entsprechend $Cu_1Sn_{0,08}$ bis $Cu_1Sn_{0,25}$) ein Gemisch der gesättigten Kristalle der α-Mischreihe und der Kristalle des Cu_4Sn vor, bei einem Gehalt von 32 : 38 Proz. Sn (entsprechend $Cu_1Sn_{0,25}$ bis $Cu_1Sn_{0,33}$) besteht die Bronze aus den Kristallen Cu_4Sn und α-Cu_3Sn.

Über die irreverriblen Veränderungen, welche ein reines unvermischtes Kupferpulver für sich allein und ebenso ein Zinnpulver erleidet, ist schon früher berichtet worden (4). Die im nachfolgenden benützten Ausgangsmaterialien, deren Vorbehandlung und die Untersuchungsmethoden sind die gleichen, wie sie schon bei Hüttig (5, 6) ausführlich beschrieben sind. Demnach wurden ein elektrolytisch hergestelltes Kupferpulver mit 99,6 Proz. Cu und ein durch Verdüsen von geschmolzenem reinem Zinn mittels Druckluft hergestelltes Zinnpulver mit 99,2 Proz. Sn als Ausgangsmaterialien verwendet, für deren Überlassung wir der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. zu Dank verpflichtet sind. Eine größere Menge dieser beiden Präparate wurde in dem gewünschten Gewichtsverhältnis eingewogen, dann in der Dauer von 6 Stunden auf einer automatisch betriebenen Vorrichtung durchgemischt (aber nicht gerieben!) und hierauf in einem weitgehend gereinigten Wasserstoffstrom (7) während 2 Stunden auf der konstanten Temperatur t_1 gehalten und dann rasch im Wasserstoffstrom auf Zimmertemperatur gebracht.

Nach dem Abkühlen erfolgte die Aufteilung an die einzelnen Mitarbeiter, die gleichzeitig ihre Untersuchungen ausführten.

1. Die Lösbarkeiten in Säuren.

Die Untersuchungen über die Lösbarkeit des in den auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzten Präparaten enthaltenen Kupfers wurden in der gleichen Weise, wie sie schon früher (5) (S. 231f.) beschrieben ist, von H. Hannawald durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde also eine n/50 Salpetersäure verwendet, von der 50 ccm der Einwaage zugesetzt wurden und in definierter

Weise in der Dauer von 30 Minuten auf den Bodenkörper einwirkten. Hierauf wurde die in Lösung gegangene Kupfermenge bestimmt. Die nachfolgenden angegebenen Werte sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Einzelergebnissen. Im Gegensatz zu den aus reinem Kupfer bestehenden Präparaten wurde hier ein starkes mit der Vorerhitzungstemperatur zunehmendes Zusammenbacken und Festhaften des Präparates an den Kolbenwandungen beobachtet.

Die Untersuchungen über die Lösbarkeit des in den vorerhitzten Präparaten enthaltenen Zinns wurden von H. Theimer in der gleichen Weise wie sie grundsätzlich ebenfalls schon beschrieben wurden (6) (S. 17) ausgeführt. Demnach wurde die Einwaage mit 100 ccm einer n/10 Salzsäure versetzt und nach 30 Minuten die in Lösung gegangene Zinnmenge bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 dargestellt. Auf den Abszissen ist die Temperatur der Vorerhitzung = t_1 aufgetragen; überdies ist die gleiche Temperatur angegeben in Bruchteilen der absoluten Schmelztemperatur des Kupfers (= a_{Cu}) und derjenigen des Zinns (= a_{Sn}). Auf der a_{Cu}-Teilung sind die Abschnitte kenntlich gemacht, welche nach einem bereits früher (8) mitgeteilten Schema dem Frittungsverlauf des reinen unvermischten Kupfers zukommen. Als Ordinate ist auf der linken Seite angegeben die Anzahl mg Kupfer und der rechten Seite die Anzahl mg Zinn, die in Lösung gegangen sind.

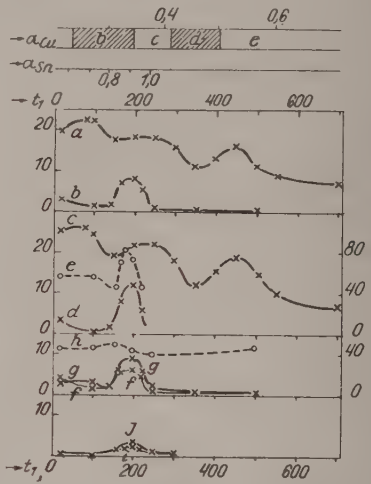


Fig. 1. Lösbarkeit des Kupfers in Salpetersäure und des Zinns in Salzsäure.

Die einzelnen Kurven stellen Versuchsreihen dar, die unter folgenden Bedingungen ausgeführt wurden:

Tabelle I.

Kurve	Stöchiometrische Zusammensetzung	Einwaage des Cu (g)	Einwaage des Sn (g)	Milligrammatome Metall insgesamt	bestimmt wurde gelöste Menge von	bei t_2
a	Cu	0,5000	0	7,865	Cu	30°
b	3 Cu : 1 Sn	0,5000	0,3112	10,48	Cu	30°
c	Cu	0,5000	0	7,865	Cu	40°
d	3 Cu : Sn	0,5000	0,3112	10,486	Cu	40°
e	Sn	0	0,9335	7,861	Sn	40°
f	3 Cu : 1 Sn	0,375	0,2345	7,865	Cu	30°
g	3 Cu : 1 Sn	0,375	0,2345	7,865	Cu	40°
h	3 Cu : 1 Sn	0,3749	0,2334	7,865	Sn	40°
i	1 Cu : 1 Sn	0,2500	0,4668	7,862	Cu	30°
j	1 Cu : 1 Sn	0,2500	0,4668	7,862	Cu	40°

2. Das Sorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf.

Die Untersuchungen des Sorptionsvermögens gegenüber Methanoldampf wurden in der gleichen Weise, wie sie schon früher (5) (S. 237ff.) beschrieben sind, von Ch. Bittner durchgeführt. Alle Sorptionsmessungen wurden wieder bei 20,0° C ausgeführt. Die Ergebnisse für die reinen, unvermischten, auf verschieden hohe Temperaturen t_1 vorerhitzten Kupfer- und Zinnproben sind bereits früher mitgeteilt worden (5) (S. 238, Tabelle I), (6) (S. 16, Tabelle III). In der gleichen Weise sind in der nachfolgenden Tabelle II die an einem Gemisch 3 Cu : 1 Sn und in der Tabelle III die an einem Gemisch 1 Cu : 1 Sn gewonnenen Werte eingetragen. Die Versuche selbst wurden immer mit einer Einwaage von 0,1573 Grammatome Metall durchgeführt, das sind also 10,000 g Cu bei den reinen Cu-Präparaten, (7,500 g Cu + 4,680 g Sn) bei den Gemischen 3 Cu : 1 Sn, (5,000 g Cu + 9,336 g Sn) bei den Gemischen 1 Cu : 1 Sn und 18,670 g Sn bei den reinen Sn-Präparaten. In den Tabellen II und III ist die Anzahl Millimole Methanol (= n) angegeben, welche bei dem Gleichgewichtsdruck (= p mm) von 1 Grammatom des auf t_1 vorerhitzten Metalls bei 20° C adsorbiert wird.

In der Fig. 2 ist auf der Abszisse die Temperatur der Vorbehandlung (= t_1) und auf den Ordinaten die Anzahl Millimole Methanol (= n)

Tabelle II.

p (mm)	(3 Cu : 1 Sn) $t_1 = 20$	100	140	170	200	220	250	500
1	1,60	1,00		1,18	0,69	0,57	0,73	0,11
2	1,94	1,20	1,06	1,26	0,89	0,68	0,85	0,14
3	2,00	1,32	1,16	1,32	1,02	0,77	0,93	0,16
4	2,13	1,40	1,25	1,36	1,11	0,84	0,99	0,18
5	2,23	1,48	1,33	1,40	1,19	0,90	1,03	0,20
10	2,48	1,72	1,63	1,53	1,45	1,12	1,18	0,23
15	2,63	1,84	1,80	1,64	1,56	1,25	1,28	0,24
20	2,73	1,93	1,90	1,75	1,63	1,33	1,34	0,24
30	2,80	2,04	1,97	1,83	1,69	1,39	1,38	0,24
40	3,07	2,35	2,18	2,14	2,00	1,60	1,63	0,26
50	3,25	2,48	2,45	2,35	2,16	1,80	1,81	0,29
60	3,47	2,63	2,66	2,58	2,35	2,11	2,03	0,32
70	3,91	3,07	2,98	3,10	2,76	2,49	2,42	0,39
75	4,38	3,44	3,27	3,39	3,14	2,78	2,76	0,46

Tabelle III.

p (mm)	(1 Cu : 1 Sn) $t_1 = 20$	100	200	220	250
1	1,20	1,21	1,09	0,50	0,31
2	1,36	1,43	1,23	0,64	0,43
3	1,47	1,54	1,32	0,73	0,53
4	1,57	1,64	1,40	0,82	0,61
5	1,65	1,72	1,46	0,89	0,67
10	1,91	1,95	1,68	1,10	0,89
15	2,04	2,07	1,78	1,21	0,99
20	2,16	2,13	1,83	1,24	1,07
25	2,27	2,18	1,87	1,26	1,10
30	2,36	2,24	1,92	1,27	1,12
40	2,56	2,41	2,06	1,32	1,25
50	2,81	2,63	2,29	1,47	1,39
60	3,08	2,86	2,55	1,60	1,57
70	3,46	3,19	2,87	2,03	1,86
75	3,72	3,45	3,11	2,35	2,10

aufgetragen, welche bei 20,0° von 1 Grammatom Metall bei dem konstant gehaltenen Druck (= p mm) adsorbiert wird. Die Kurven des obersten Feldes beziehen sich auf einen Gleichgewichtsdruck $p = 5$ mm, diejenigen des mittleren Feldes auf $p = 15$ mm und diejenigen des untersten Feldes auf $p = 50$ mm. In jedem Felde sind die Kurven für das reine Kupfer- und das reine Zinnpräparat, sowie für die Mischungen (3 Cu + 1 Sn) und (1 Cu + 1 Sn) aufgenommen.

Stellt man die an einem Präparat beobachtete Adsorptions-Isotherme in dem Langmuirschen Koordinatensystem dar (Abszisse = p, Ordinate = p/n), so kommen im allgemeinen die in dem Gebiete von $p = 0$ bis etwa $p = 7$ mm gemessenen Werte recht genau auf eine Gerade zu liegen und ebenso bilden sich die in dem Gebiete von etwa $p = 7$ mm bis $p = 30$ mm auf einer zweiten gegen die erste etwas geneigten Geraden ab; oberhalb $p = 30$ mm tritt eine Krümmung gegen die Abszisse ein [vgl. auch Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 239). Für die in dem Gebiete der niedrigsten Drucke liegenden Geraden würde

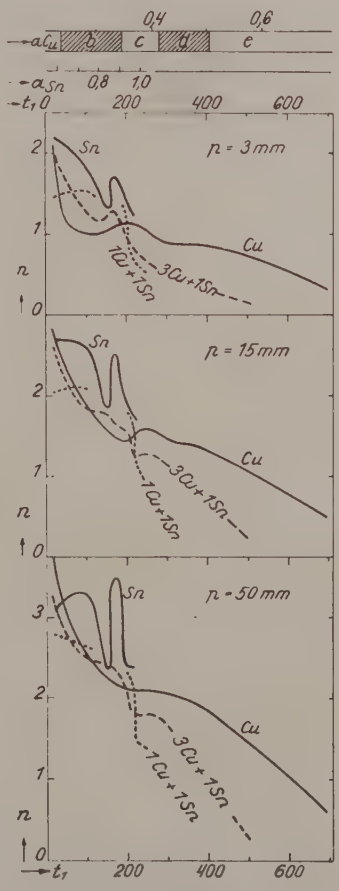


Fig. 2. Die von den auf die Temperatur t_1 vorerhitzten Präparaten bei 20° C und bei dem konstanten Druck p adsorbierten Methanolmengen n.

im Sinne der Langmuirschen Theorie die Neigung gegen die Abszisse $= \varkappa = (p_2 - p_1) : (p_2/n_2 - p_1/n_1)$ ein Maß für die Anzahl der das Methanol

adsorbierenden Stellen sein und damit im allgemeinen auch ein Maß für die Größe der den Gasen zugänglichen Oberfläche. Wir haben für jedes Präparat diesen $\varkappa$-Wert berechnet, indem wir in der obigen Gleichung für $p_1 = 2$ mm und $p_2 = 4$ mm und für n_1 und n_2 die zugehörige Anzahl adsorbierter Millimole Methanol pro 1 Gramm-Atom Metall eingesetzt haben. Die so errechneten $\varkappa$-Werte sind in dem obersten Feld der Fig. 3 auf der Ordinate aufgetragen. Allen Feldern dieser Figur gemeinsam ist die Abszisse, welche wieder proportional der Vorerhitzungstemperatur geteilt ist.

Auf der Grundlage der Langmuirschen Theorie ergibt sich ferner als Maß für die Güte (Qualität) der adsorbierenden Stellen der Ausdruck $= K = 1:[p(\varkappa/n - 1)]$. Wir haben in diesen Ausdruck die vorhin festgestellten $\varkappa$-Werte und für $p = 3$ mm (als Mittelwert der vorhin festgelegten Grenzen) und den jeweils zugehörigen n-Wert eingesetzt. Die so erhaltenen K-Werte sind in der Fig. 3 (mittleres Feld) als Ordinaten aufgetragen.

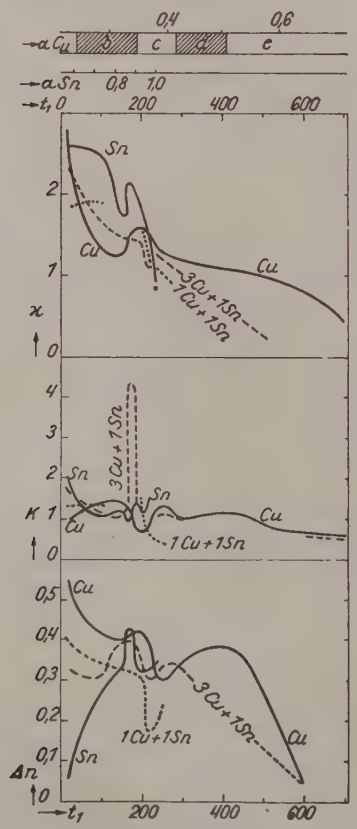


Fig. 3. Rechenwerte aus den Adsorptions-Isothermen.

In dem untersten Feld der Fig. 3 ist auf der Ordinate die Anzahl Millimole Methanol $= \Delta n$ aufgetragen, welche in den in 1 Grammatom Metall befindlichen Kapillaren mit einem zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegenden Durchmesser Platz haben.

Die bei dieser Auswertung eingehaltenen Grundsätze sind schon früher (9) dargelegt worden. Es ist demnach Δn die Anzahl Millimole Methanol, die 1 Grammatom Metall aus der Gasphase aufnimmt, wenn der Gleichgewichtsdruck bei 20° C von 29,9 mm auf 47,7 mm ansteigt.

3. Die im Vakuumpyknometer bestimmten Dichten und die Schüttvolumina.

Die Bestimmungen der Dichten und der Schüttvolumina wurden in der gleichen Weise, wie schon früher (5) (S. 226ff.) beschrieben, von J. Pecher ausgeführt. Alle Messungen wurden bei 25,00° durchgeführt.

Die Ergebnisse der pyknometrischen Dichtebestimmungen sind in der Tabelle IV zusammengestellt; in bezug auf reines Cu (2. Kolonne) bzw. Sn (5. Kolonne) sind in der Tabelle IV die Atomvolumina (= Atv) angegeben, also das Volumen (cm^3), welches ein Grammatom des betreffenden pulverförmigen Metalls nach einer Vorerhitzung auf t_1 und Wiederabkühlung einnimmt. In analoger Weise beziehen sich diese Volumswerte bei den Mischungen (3 Cu + 1 Sn) auf $(3 \cdot 63{,}57 + 118{,}70):4 = 77{,}35$ g und bei den Mischungen (1 Cu + 1 Sn) auf $(63{,}57 + 118{,}70):2 = 91{,}13$ g. Alle Volumsangaben der Tabelle IV beziehen sich also immer auf die gleiche Anzahl von Atomen.

Tabelle IV.

t_1	Cu	(3 Cu + 1 Sn)	(1 Cu + 1 Sn)	Sn
20	7,276	9,547	11,844	16,408
80	7,258			
100	7,189	9,480	11,803	16,410
140		9,465		16,408
150	7,182			
155				16,385
160			11,741	
170		9,445		16,347
180			11,716	
185				16,357
200	7,179	9,388	11,648	16,350
220		9,096	11,379	16,351
222,5				16,320
250	7,180	9,022	11,350	
300	7,195	8,842	11,328	
350	7,199	8,687		
400	7,200			
450	7,201			
500	7,194	8,644		
550	7,187			
650	7,205			
765	7,191			
900	7,161			

In den drei oberen Feldern der Fig. 4 sind diese Ergebnisse bildlich dargestellt, indem die Vorerhitzungstemperatur t_1 auf der Abszisse und die Werte Atv (cm^3) auf den Ordinaten aufgetragen sind. In dem dritten Feld beziehen sich die links in der Figur eingetragenen Ordinatenwerte auf das Gemisch (3 Cu + 1 Sn) die auf der rechten Seite eingetragenen Ordinatenwerte auf das Gemisch (1 Cu + 1 Sn). In dem untersten Feld der Fig. 4 sind auf der Ordinate als ΔAtv-Werte von oben nach unten die Anzahl Kubikzentimeter eingetragen, um welche das Volumen der Mischung kleiner ist, als die Summe der Volumina, der in der gleichen Weise vorbehandelten, jedoch unvermischten Komponenten.

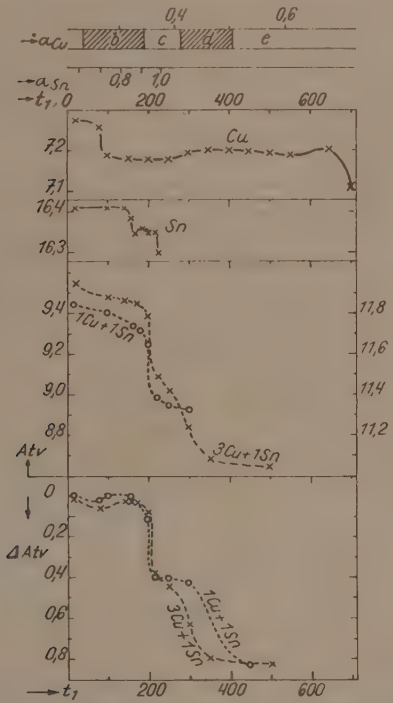


Fig. 4. Veränderungen der pyknometrisch bestimmten Atomvolumina von Kupfer- und Zinnpulver und deren Gemischen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur t_1.

In der gleichen Weise, in welcher in der Fig. 4 die Atomvolumina dargestellt sind, sind in der Fig. 5 die Schüttvolumina der gleichen Präparate mitgeteilt. Wir bezeichnen als Schüttvolumen die Anzahl Kubikzentimeter, welche 1 Grammatom des geschütteten und geschüttelten Präparates einnimmt; die Bezugsmenge ist also wieder bei Kupfer 63,57 g, bei Zinn 118,70 g, bei den Mischungen (3 Cu + 1 Sn) 77,35 g und bei den Mischungen (1 Cu + 1 Sn) 91,13 g. Diese Schüttvolumina sind in den beiden oberen Feldern der Fig. 5 auf den Ordinaten aufgetragen, wobei sich in dem obersten Feld der Maßstab auf der linken Ordinate auf Kupfer, auf der rechten Ordinate auf Zinn bezieht. In dem untersten Feld der Fig. 5 sind auf der Ordinate als Δ Schv. von oben nach unten die Anzahl Kubikzentimeter eingetragen, um welche das Schüttvolumen der Mischung kleiner ist, als die Summe der Schüttvolumina der in der gleichen Weise vorbehandelten, jedoch unvermischten Komponenten.

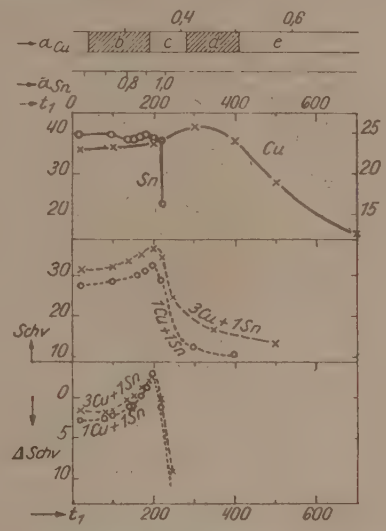


Fig. 5. Veränderungen der Schüttvolumina von Kupfer- und Zinnpulver und deren Gemischen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur t_1.

4. Die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Zerfall von Wasserstoffperoxyd.

Diese Versuche wurden in der gleichen Weise, wie schon früher (5) (S. 240ff) beschrieben, von W. Heinz ausgeführt. Dem katalytischen Versuch wurde jedesmal 6,292 Millimole Metall zugeführt, das ist für Cu: 0,4000 g, für Sn: 0,7469 g, für (3 Cu + 1 Sn): 0,4867 g und für (1 Cu + 1 Sn) : 0,5734 g. Jeder katalytische Versuch wurde mit gesonderter Einwaage bei $t_2 = 25{,}0^0$ und bei $t_2 = 32{,}5^0$ ausgeführt; in der Fig. 6 ist bei jeder Kurve die Versuchstemperatur t_2 vermerkt. In den oberen 4 Feldern der Fig. 6 ist auf den Ordinaten die Anzahl Kubikzentimeter (760 mm pro 0^0) Sauerstoff angegeben ($= n$), welche von dem betreffenden Präparat in unserer Versuchsanordnung infolge einer Zersetzung des H_2O_2 entwickelt wurde; die Ordinaten sind also, proportional der katalytischen Wirksamkeit geteilt. Auf den Abszissen ist die Temperatur der Vorbehandlung ($= t_1$) aufgetragen. Das oberste Feld bezieht sich auf die Versuche mit Cu, das

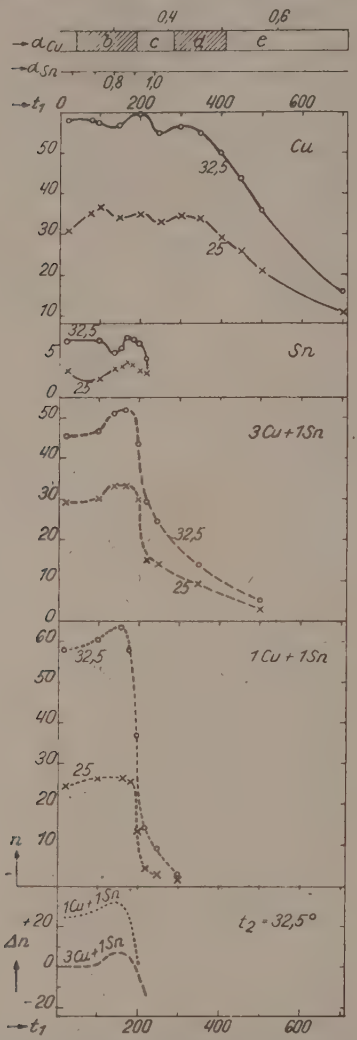


Fig. 6. Die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem H_2O_2-Zerfall von Kupfer- und Zinnpulver und deren Gemischen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur t_1.

zweite Feld auf diejenigen mit Sn, das dritte auf die Versuche mit (3 Cu + 1 Sn) und das vierte auf diejenigen mit (1 Cu + 1 Sn). In dem untersten Feld ist auf der Ordinate als Δn die Anzahl Kubikzentimeter Sauerstoff angegeben, welche das Gemisch von (3 Cu + 1 Sn) bzw. (1 Cu + 1 Sn) mehr entwickelt, als sich auf Grund eines rein additiven Verhaltens der beiden Komponenten errechnet.

Was entnimmt man den vorangehend beschriebenen Versuchsergebnissen?

Wir betrachten zunächst die Lösbarkeitsversuche (Fig. 1). Der Vergleich der Kurven a) und b) und ebenso derjenige der Kurven c) und d) lehrt folgendes: Wenn man 0,500 g Kupferpulver für sich allein vorerhitzt, so ist die Lösbarkeit des Kupfers in dem ganzen, hier untersuchten Vorerhitzungsgebiet erheblich größer, als wenn der gleichen Kupfermenge vor dem Vorerhitzen 0,3112 g Zinnpulver zugemischt werden. Ein Zusatz von Zinn, in dem hier vorgenommenen Ausmaße, setzt für das ganze Vorerhitzungsgebiet die Reaktivität des Kupfers herab. Insbesonders sei betont, daß auch schon ein Vermischen bei Zimmertemperatur eine solche Wirkung ausübt.

Vergleiche, welche zu einer in der gleichen Weise belegten Aussage über die Veränderungen der Reaktivität des Zinns infolge Zumischung von Kupfer führen könnten, sind nicht vorgenommen worden. Immerhin ergibt auch hier ein Vergleich der Kurven e) und h) eindeutige Anhaltspunkte: Ersetzt man in der Einwaage des Zinns 75 Atomprozente durch Kupfer, so wird die in Lösung gehende Menge Zinn im allgemeinen nur wenig kleiner, in dem Vorerhitzungsgebiet von etwa 120—160° (und wohl auch oberhalb des Schmelzpunktes des Zinns) sogar größer. Dies ist um so bemerkenswerter, als bei dem Versuch h) der Bodenkörper nur etwa $^1/_4$ der bei dem Versuch e) verwendeten Zinnmenge enthält und die Lösbarkeit mit fallender Größe der Einwaage im allgemeinen stark abnimmt [bezüglich des Kupfers vgl. (5), S. 234]. Ein Zusatz von Kupfer zu dem Zinn, in den hier betrachteten Mengenverhältnissen, setzt keinesfalls die Reaktivität des Zinns nennenswert herab, es ist vielmehr eine Neigung zu einer Erhöhung derselben vorhanden.

Eine Eigentümlichkeit des reinen unvermischten Zinns ist es, daß die Lösbarkeiten in dem Vorerhitzungsgebiet von etwa 150° an einen steilen Anstieg mit einem spitzen Maximum bei etwa 180° zeigen. Da viele Autoren bei dem Erhitzen des Zinns über 161° von einer thermodynamisch reversiblen Umwandlungsmöglichkeit des tetragonalen in ein rhombisches Zinn berichten, so ist es naheliegend, eine solche, sich vollziehende oder sich anbahnende, Umwandlung als Ursache des steilen Löslichkeitsanstieges mit einem darauf folgenden ebenso steilen Abfall anzunehmen und im Sinne des Hedvallschen Prinzips zu deuten.

Es fällt nun auf, daß diese an dem reinen Zinn beobachtete, vorübergehende, starke Erhöhung der Reaktivität sich auch auf das zugemischte Kupfer überträgt, obgleich das reine Kupfer für sich [Fig. 1, Kurven a) und c)] keineswegs diese Erscheinung zeigt. Diese, durch das Zinn induzierte, Reaktivitäts-

erhöhung des Kupfers ist recht weitgehend unabhängig von dem Mischungsverhältnis, in dem sie sowohl in dem Gemisch 3 Cu : 1 Sn [Kurven b), d), f) und g)] als auch in jenem von 1 Cu : 1 Sn [Kurven i) und j)] beobachtet wird

Wir gehen nun zu der Betrachtung der Ergebnisse der Adsorptionsversuche über (Fig. 3 und 4). Den Adsorptions-Isothermen ($p = 3$ und 15 mm) der Fig. 2 entnimmt man, daß eine bei Zimmertemperatur oder wenig oberhalb dieser aus Kupfer und Zinnpulver hergestellte Mischung ein kleineres Adsorptionsvermögen hat als die einzelne unvermischte Komponente mit der gleichen Anzahl Atome, wie sie insgesamt in der Mischung enthalten ist. Da auch in der Fig. 3 (oberstes Feld) bei Zimmertemperatur die $\varkappa$-Werte der Mischungen deutlich unterhalb derjenigen der Einzelkomponente liegen, (was aber keineswegs auch für die K-Werte im mittleren Feld zutrifft), so wird man schließen müssen, daß dieser Effekt in der Hauptsache durch eine Verringerung der Größe der dem Adsorptiv zugänglichen Oberfläche bedingt ist, also im wesentlichen auf einen „Abdeckungseffekt" zurückzuführen ist. Dieser Abdeckungseffekt erstreckt sich aber kaum auch auf die Zugänglichkeit der Kapillarräume, indem man dem untersten Feld der Fig. 3 entnehmen kann, daß die Größe der zugänglichen Kapillarräume bei den Mischungen zwischen denjenigen der reinen Komponenten (von gleicher Atomzahl wie insgesamt in der Mischung enthalten ist) liegt.

Das Adsorptionsvermögen (Fig. 2) unseres unvermischten Zinns gegenüber Methanoldampf liegt (abgesehen etwa von den nicht vorerhitzten Präparaten) bis zu der Vorerhitzung auf die Schmelztemperatur des Zinns wesentlich höher als das Adsorptionsvermögen unseres unvermischten Kupfers von der gleichen Atomzahl. Auch für dieses Verhalten ist vor allem die bei dem Zinnpräparat größere, dem Methanoldampf zugängliche Oberfläche verantwortlich zu machen: In dem oberen Feld der Fig. 3 zeigen auch die die Oberflächengröße kennzeichnenden $\varkappa$-Werte die eben beschriebene Vergleichs-Charakteristik, wohingegen die die Adsorptionsqualität kennzeichnenden K-Werte (mittleres Feld der Fig. 3) sowohl bei dem Zinn als auch bei dem Kupfer im allgemeinen nur kleinere Schwankungen etwa um einen Mittelwert von $K = 1,2$ ausüben. Auffallend ist es, daß das Zinn trotz seiner größeren, dem Adsorptiv zugänglichen Oberfläche, das wesentlich kleinere Kapillarvolumen besitzt; mit steigender Vorerhitzungstemperatur steigt das Kapillarvolumen des Zinns an, dasjenige des Kupfers sinkt (unterstes Feld der Fig. 3) und bei etwa 160° wird eine Gleichheit erreicht.

Für die Mischungen schwächt sich der vorhin beschriebene Abdeckungseffekt etwa von einer Vorerhitzungstemperatur $t_1 = 100°$ ab so stark ab, daß die Größe des Adsorptionsvermögens der Mischungen zwischen denjenigen der äquiatomaren Einzelkomponenten liegt.

Das Adsorptionsvermögen des unvermischten Zinns zeigt bis etwa $t_1 = 160°$ einen starken Abfall, der sowohl auf einem Absinken der $\varkappa$-Werte als auch der K-Werte beruht. Bei $t_1 = 160°$ beginnt das Adsorptionsvermögen plötzlich und steil gegen ein hohes Maximum anzusteigen, das bei etwa 170° erreicht wird; hierauf setzt bis zu der Schmelztemperatur (und wohl auch darüber hinaus) ein steiler Abfall ein. Den gleichen Gang zeigen im wesentlichen auch die $\varkappa$- und die Δn-Werte (unterstes Feld der Fig. 3). Das spitze Maximum bildet sich auch in den K-Werten ab, jedoch mit einer zwar kleinen, aber reellen Verschiebung in der Richtung gegen höhere t_1-Werte. Fraglos ist das hier zwischen $t_1 = 160°$ und 170° beobachtete Ansteigen des Adsorptionsvermögen auf die gleichen Ursachen zurückzuführen, wie der vorhin betrachtete Anstieg der Lösbarkeiten zwischen $t_1 = 150°$ und 180°.

Innerhalb der Kupfer/Zinnmischungen tritt das bei dem reinen Zinn bei $t_1 = 170°$ beobachtete Maximum des Adsorptionsvermögens in wesentlich gedämpfterer Form auf. Das hohe spitze Maximum, das die K-Werte bei 170° erreichen können (eine nochmalige experimentelle Kontrolle wäre hier erwünscht), würde darauf hindeuten, daß in diesem Gebiet die Qualität der adsorbierenden Stellen ungewöhnlich hohe Werte annehmen kann (vgl. die Besprechung der katalytischen Ergebnisse weiter unten).

Sobald das reine Zinnpulver das bei 170° liegende Maximum des Adsorptionsvermögens überschritten hat, erfolgt ein steiles Absinken. Es ist im wesentlichen bedingt durch eine nunmehr dauernd fortschreitende Verkleinerung der Oberfläche (oberstes Feld der Fig. 3), die bei der Schmelztemperatur ein Minimum erreichen dürfte.

In den Kupfer/Zinnmischungen ist für die oberhalb der Schmelztemperatur des Zinns liegenden Vorerhitzungstemperaturen die dem Adsorptiv zugängliche Oberfläche um so kleiner, je größer der Zinngehalt ist. Dies dürfte auch in bezug auf die Reihung des Adsorptionsvermögens gelten.

Nachfolgend wollen wir die im Vakuumpyknometer ermittelten Räumigkeiten betrachten, wie sie in der Fig. 4 wiedergegeben sind. Die Abweichungen des Volumens der Gemische gegenüber der Volumsumme der in gleicher Weise vorbehandelten, jedoch unvermischten Komponenten ist im untersten Feld der Fig. 4 dargestellt. Bis etwa $t_1 = 160°$ zeigen die Volumina

der Gemische in den beiden untersuchten Mischungsverhältnissen kaum eine Abweichung von der Additivität. Immerhin ist bis etwa $t_1 = 80^0$ eine geringfügige Kontraktion feststellbar, der in dem Gebiete von 80° bis etwas unterhalb 200° eine merkliche Aufblähung folgt. Bei 200° (also deutlich unterhalb des Schmelzpunktes des Zinns) setzt unabhängig von dem Mischungsverhältnis plötzlich eine starke Volumkontraktion ein, welche keine der beiden Komponenten für sich allein zeigt. Hier muß also bereits das Einsetzen einer, die Gitter erfassenden, chemischen Reaktion angenommen werden. Auffallend ist es, daß eine weitere Steigerung der Vorerhitzungstemperatur, die über den Schmelzpunkt des Zinns herausreicht, zunächst nur eine unwesentliche Vermehrung der Kontraktion herbeiführt. Die Kontraktion nimmt ihren rascheren Fortgang erst wieder in dem Temperaturgebiet von etwa 270 bis 370°, oberhalb welcher Temperatur dann wohl endgültige angenähert konstante Werte erreicht werden.

Ein in vieler Beziehung ähnliches Bild zeigen die Schüttvolumina (Fig. 5). Die bei Zimmertemperatur hergestellten Gemische haben ein kleineres Schüttvolumen, als es der Summe der Schüttvolumina der einzelnen Komponenten entspricht. Mit ansteigender Vorerhitzungstemperatur blähen sich die Gemische auf und die Schüttvolumina der Gemische erreichen bei $t_1 = 200^0$ ein Maximum; hier ist das Schüttvolumen der Gemische wesentlich höher als die Volumsumme der Einzelkomponenten. Oberhalb $t_1 = 200^0$ erfolgt für die Gemische ein steiles Absinken der Schüttvolumina.

Einen ähnlichen Verlauf zeigen auch die katalytischen Wirksamkeiten der Gemische (Fig. 6, zweites und drittes Feld von unten): eine Vorerhitzung auf 100° bewirkt nur einen geringfügigen, die darauf folgende Vorerhitzung bis etwa 170°, einen stärkeren Anstieg der katalytischen Wirksamkeiten. Von dem etwa bei $t_1 = 170^0$ erreichten Maximum erfolgt zunächst ein langsamer und dann bei $t_1 = 200^0$ ein steiler Abfall.

Dem untersten Feld der Fig. 6 entnimmt man, daß ein bei Zimmertemperatur in dem Verhältnis 3 Cu : 1 Sn hergestelltes Gemisch die gleiche, ein in dem Verhältnis 1 Cu : 1 Sn hergestelltes Gemisch jedoch eine wesentlich höhere katalytische Wirksamkeit hat, als sie der Summe unvermischter Komponenten zukommt. Die diesen Vergleich kennzeichnende Größe Δn zeigt auch bis $t_1 = 100^0$ einen schwachen, dann aber einen stärkeren Anstieg, der bei etwa $t_1 = 160^0$ ein Maximum erreicht und bereits vor $t_1 = 200^0$ steil abzufallen beginnt und bei etwa $t_1 = 200^0$ unter den Wert $\Delta n = 0$ gesunken ist.

Die modellmäßige Beschreibung der Wechselwirkung von Zinn und Kupfer im Verlaufe der gemeinsamen Erhitzung.

Ein charakteristisches Bestimmungsstück für die Vorgänge bei dem allmählichen Erhitzen von Zinn/Kupferpulvern ist der, durch die große Verschiedenheit der Schmelztemperaturen bedingte, große graduelle Unterschied in der Selbstdiffusion der beiden Komponenten. Während also das Kupfer in der in bezug auf die Schmelztemperatur übereinstimmenden Temperaturzählung (10) bei Zimmertemperatur durch ein $\alpha = 0{,}216$ und bei 232° durch ein $\alpha = 0{,}372$ gekennzeichnet ist, kommt dem Zinn bereits bei Zimmertemperatur der hohe Wert von $\alpha = 0{,}580$ zu. Während also das Kupfer in dem hier maßgeblichen Temperaturgebiet (etwa 20—232°) eine kaum nachweisbare Diffusion seiner Atome aufweist, besitzt das Zinn in dem gleichen Temperaturgebiet eine so hohe Beweglichkeit seiner Atome, daß dadurch bereits eine Näherung gegen das Verhalten eines flüssigen Stoffes angebahnt wird (11). Daher können wir es auch verstehen, daß die Wechselwirkung zwischen Zinn und Kupfer bereits gewisse Merkmale des Auflösungsvorganges eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit trägt.

Bei der Deutung der Versuchsergebnisse muß, wie bei allen Metallpulvern, auch hier die Möglichkeit eines entscheidenden Einflusses einer Adsorptionsschicht, (insbesonders einer auf dem Zinn befindlichen Oxydschicht) auf das Gesamtgeschehen in Rechnung gesetzt werden.

Eine Vermischung des Zinn- und Kupferpulvers bei Zimmertemperatur führt zu einer deutlichen Kontraktion des Schüttvolumens und andeutungsweise sogar des pyknometrisch erfaßten Volumens. Auch die den Gasen zugängliche Größe der Oberfläche zeigt eine Abnahme. Diese Abnahme geht auf Kosten der Kupferoberfläche, wohingegen die Zinnoberfläche eher eine Vergrößerung erfährt. Das Zinn umhüllt das Kupfer und deckt es etwa nach Art einer benetzenden Flüssigkeit zum großen Teile ab. Angesichts der weitgehenden und intensiven Abdeckung des Kupfers durch das Zinn und der großen Beweglichkeit, welche die Zinnatome bereits bei Zimmertemperatur haben, wird man hier außer der Wirkung der Adhäsionskräfte auch bereits ein Herüberwandern der Zinnatome auf die Kupferoberfläche annehmen müssen; man darf hier den von uns als Periode c) gekennzeichneten Zustand annehmen (13).

Bei einer Vorerhitzung bis etwa 150° nimmt die Größe der den Gasen zugänglichen Oberfläche offenbar infolge Fortschreitens des Abdeckungseffektes weiter ab. Da aber dieser Vorgang nicht in dem Ausmaße wie bei den Einzelkomponenten

stattfindet, so nähert sich die Größe der Oberfläche bei fortschreitendem Erhitzen der Summe der bei den Einzelkomponenten beobachteten Einzelwerte.

Von besonderem Interesse ist das Vorerhitzungsgebiet von etwa 150—200°, in welchem Gebiet sich die chemische Reaktion als Aktivierung insbesonders des Kupfers vorbereitet. Den Anstoß hierfür wird man wohl dem eigentümlichen Verhalten des Zinns in diesem Temperaturgebiete zuschreiben müssen. Da wir weder auf röntgenoskopischem Wege (beobachtet von Hnevkovsky bei der jeweiligen Erhitzungstemperatur) noch aus der Dilatometerkurve (Hennig, unveröffentlicht) bei dem reinen Zinn irgendeine Andeutung für eine Modifikationsumwandlung oder auch nur für eine Gefügeumwandlung feststellen konnten, so dürfte die Ursache in Oberflächenvorgängen (zweidimensionale Umwandlungen, etwa z. B. Oberflächenschmelzen) liegen, wobei es dahingestellt bleiben muß, ob und inwieweit eine Oxydschicht daran maßgeblich beteiligt ist. Jedenfalls steigen für das reine Zinn in diesem Gebiet die Löslichkeiten, das Adsorptionsvermögen, die daraus errechnete Größe der Oberfläche und eine Reihe anderer Eigenschaften (12) plötzlich an. In einem Gemisch mit Kupfer wird dadurch wahrscheinlich der Anstoß zu einem in merklichem Ausmaße stattfindenden Eindiffundieren der Zinnatome in das Kristallgitter des Kupfers gegeben. Im Einklang mit dieser Vorstellung würde es stehen, daß auch das Kupfer eine — ein wenig gegen die höheren Temperaturen verschobene — Auflockerung, also Aktivierung erfährt [Fig. 1, Kurven b), d), f), g), i) und j)], wohingegen die Aktivierung des Zinns in dem Gemisch im Vergleich zu derjenigen im reinen Zustand eher etwas gedämpft ist. Ein derartiger Vorgang prägt sich weniger in einer Veränderung der Oberflächengröße als in einer Erhöhung der Reaktivität, also auch der Erhöhung, „Güte", der adsorbierenden Stellen insbesondere derjenigen des Kupfers aus (vgl. das spitze Maximum in der Fig. 3, mittleres Feld). In diesem Zusammenhang sei auch auf die starke Aufblähung des Pulvergemisches (Fig. 5), auf die zwar kleine, aber deutliche Vergrößerung des Atomvolumens (Fig. 4), auf das Ansteigen der Sorptionsfähigkeiten (Fig. 2) und der katalytischen Wirksamkeiten (Fig. 6) in diesem Temperaturgebiete hingewiesen. Man kann die eben beschriebenen Vorgänge zwanglos in die von uns als d) bezeichnete Periode (Handbuch loc. cit., S. 483) einordnen. Damit sind auch die Vorbedingungen zur Bildung der chemischen Verbindungen geschaffen.

Die eigentliche chemische Vereinigung mag andeutungsweise etwa zwischen 180° und 200° zur Beobachtung gelangen; ein großer Teil geht bei 200° in Reaktion, also noch deutlich unterhalb des Schmelzpunktes des festen Zinns.

Zusammenfassung.

Präparate, bestehend aus reinem Kupfer- und reinem Zinnpulver und aus Gemischen im Verhältnis 3 Cu : 1 Sn und 1 Cu : 1 Sn, werden im Wasserstoffstrom auf verschieden hohe Temperaturen ($= t_1$) vorerhitzt und nach dem Abkühlen werden die Lösbarkeit des Kupfers in Salpetersäure, des Zinns in Schwefelsäure, die Adsorptions-Isothermen gegenüber Methanoldampf, die im Pyknometer festgestellte Räumigkeit und das Schüttvolumen, sowie die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Wasserstoffperoxydzerfall bestimmt. Die Phänomenologie der Wechselwirkung der beiden Komponenten wird beschrieben und eine modellmäßige Deutung gegeben.

Schrifttum.

1. I. „Historische Grundlagen", Kolloid-Z. **94**, 137 (1941). — II. „Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik", Kolloid-Z. **94**, 258 (1941). — III. „Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik" (3 Teile), Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); **98**, 6, 263 (1942). — IV. „Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → AB starr". 1. Teil: Systematik und Thermodynamik, Kolloid-Z. **99**, 262 (1942).
2. Schrifttumzusammenstellung: Kolloid-Z. **99**, 266 (1942).
3. Vgl. beispielsweise G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde, 4. Auflage (Leipzig 1932), 366, Abb. 282.
4. In bezug auf Kupferpulver: G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98**, S. 6—10 (1942), woselbst auch die Ergebnisse der anderen Autoren, insbesonders von Sauerwald, mitverwertet sind; ergänzend seien angeführt die Arbeiten von G. F. Hüttig, H. Theimer und W. Breuer, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 134 (1942) über die Entgasungsvorgänge, ferner J. Hampel, Z. Elektrochem. **48**, 82 (1942) und C. G. Goetzel, Heat. Treat. Forg. **27**, 30, 80 (1941). — In bezug auf Zinn: G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98**, 6, S. 15—18 (1942), und in der vorangehend genannten Arbeit Hüttig, Theimer und Breuer die Fig. 3.
5. G. F. Hüttig, Ch. Bittner, R. Fehser, H. Hannawald, W. Heinz, W. Hennig, E. Herrmann, O. Hnevkovsky und J. Pecher 124. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941).
6. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98**, 15—18 (1942).
7. Anordnung nach G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938), 369, Fig. 2.
8. Kolloid-Z. **98**, 285 (1942).
9. R. Geisler und W. Sedlatschek im Rahmen der Mitteilung von G. F. Hüttig und Mitarbeitern, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 224f. (1938). — Ch. Bittner, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 237ff

(1941). In der letzten Arbeit beziehen sich die Ordinaten des Feldes *m* (S. 229) auf 0,1 Grammatom Kupfer.
10. Kolloid-Z. **98**, 263 (1942). — Handbuch der Katalyse, Band VI (Wien 1943), S. 388.
11. Vgl. in dem vorliegenden Heft (S. 161) die Mitteilungen von G. F. Hüttig.
12. Kolloid-Z. **98**, 15 (1942).
13. Handbuch der Katalyse, Band VI (Wien 1943), S. 479.

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg/Schweden.

Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben.

Von J. A. Hedvall und A. Lundberg (Göteborg, Schweden).

(Eingegangen am 29. März 1943)

Die chemische Aktivität fester Stoffe ist nicht nur eine Funktion ihrer Zusammensetzung, sondern ist auch vom Gitter und von der Oberflächenstruktur derselben abhängig. Letztere unterscheidet sich wegen des ungesättigten Zustandes der Teilchen in der Oberfläche stets mehr oder weniger von der Struktur des Kristallinneren. Wir sind durch die Ergebnisse der modernen Kristallchemie über das Verhalten dieser Oberflächen zumindest bei geordneten Gittern ziemlich orientiert und wissen, daß unter diesen Bedingungen relativ einfache Zusammenhänge zwischen Gitter und Oberfläche existieren. Bei höheren Temperaturen hingegen unterscheidet sich die Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen von der bei gewöhnlicher Temperatur und unsere Kenntnisse über die entsprechenden Veränderungen im Kristallbau sind noch gering. Dies gilt besonders für feste Stoffe vor und während einer thermischen Zersetzung.

Der Mechanismus einer chemischen Reaktion in festen Stoffen kann im Detail nur in einfachsten Systemen übersehen und quantitativ verfolgt werden[1]). Die meisten Reaktionen verlaufen erst bei erhöhten Temperaturen, bei welchen Gitterstörungen, und selbst eine Änderung in der Art der reagierenden Teilchen eintreten kann[2]).

Die Umsetzung in festen Stoffen ist auch infolge einer Reihe anderer Faktoren kompliziert. Wegen der Starrheit des Gitters und wegen der Tatsache, daß Gittertypen der Ausgangsstoffe in den Reaktionsprodukten beibehalten werden bzw. in Einstoffsystemen bei höheren Temperaturen die an sich unbeständigen Gittertypen von Tieftemperaturmodifikationen hartnäckig erhalten bleiben können, treten weitere Gitterbaufehler auf. Eine ganze Reihe von Untersuchungen haben im Verlauf der letzten dreißig Jahre gezeigt, daß derartige Störungen außerordentlich häufig und für das Reaktionsvermögen fester Stoffe auch in praktischer Hinsicht von großer Bedeutung sind[3]). So zeigt es sich, daß wir ohne detaillierte Kenntnis der Herstellungsweise chemischer Präparate nicht imstande sind, die Reaktivität derselben abzuschätzen. Auch wissen wir, daß nur geringe Aussicht dafür besteht, die komplizierten Reaktionsbedingungen und die Mechanismen der Pulverreaktionen in der chemischen Technik quantitativ erfassen zu können.

Jeder Angriff auf einen Kristall beginnt an dessen Oberfläche und die Oberflächenausbildung ist demnach auch von größtem Einfluß für alle zwischen einem Kristall und seinen Reaktionspartnern ablaufenden Umsetzungen. Es wurde bereits erwähnt, daß sogar bei idealgebauten Kristallen die Oberfläche sich in ihrer Aktivität vom Gitterinneren unterscheidet. Fehlordnung des Gitters bewirkt nun eine beachtliche Vergrößerung der Aktivität des Kristalles und da außerdem die Oberflächen realer Kristalle nie in kristallographischer Hinsicht ideal eben sind, sondern atomare Unebenheiten untereinander verschiedener Qualität darstellen, ist es klar, daß alle diese energetischen Inhomogenitäten der Struktur der festen Stoffe von größter Bedeutung sind für alle Prozesse, welche mit Diffusionsphänomenen und Keimbildung[4]) verbunden sind.

Schon die ersten systematischen Versuche über Reaktionen zwischen festen Stoffen zeigten deutlich das individuelle Verhalten von Präparaten gleicher chemischer Zusammensetzung[5]). Trotzdem ist es immer noch notwendig, die grundlegende Bedeutung der Herkunft und der Herstellungsbedingungen für die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe zu unterstreichen. Die angewandte Chemie bietet zahlreiche Phänomene, welche nur erklärt werden können unter Berücksichtigung

[1]) C. Wagner, Ber. Dtsch. keram. Ges. **19**, 207 (1928).
[2]) J. A. Hedvall, Angew. Chem. **55**, 334 (1942).
[3]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938) und spätere Publikationen in Z. anorg. allg. Chem.; Angew. Chem.; Z. Elektrochem.; Trans. Faraday Soc.; Tekn. Tidskr. (Stockholm); IVA (Stockholm).
[4]) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).
[5]) J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 64 (1916); **98**, 47, 57 (1916).

verschiedenartiger Gitterstörungen und besonderer Oberflächenausbildung. Eine Bestätigung dieser Einflüsse wurde vor allem in den verschiedenen Zweigen der angewandten Oxydchemie und der Katalyse erbracht.

Der Verlauf von Reaktionen an Kontaktflächen ist durch die Oberflächenpotentiale derselben bestimmt, welche ihrerseits von der Zusammensetzung und der Struktur der einander berührenden Phasen abhängen. Es muß daher erwartet werden, daß die Aktivität einzelner fester Stoffe oder von Pulvergemischen durch Änderungen in der umgebenden Gasphase beeinflußt wird, und das sogar in solchen Fällen, wo eine Einwirkung des Gases in klassisch-chemischer Hinsicht ausgeschlossen ist. Während sich eine Diskussion der Frage über die Existenz eines derartigen Einflusses erübrigt, bleibt jedoch zu untersuchen, ob dieser groß genug ist, um auch nachgewiesen werden zu können.

Tatsächlich wurden erst in letzter Zeit Phänomene dieser Art mit Erfolg untersucht[6]). Die erzielten Ergebnisse werfen ein Licht auf früher unerklärliche Erfahrungen aus verschiedenen Gebieten der angewandten Chemie und der Metallographie, welche darin bestanden, daß eine Veränderung in der Zusammensetzung der chemisch nicht reagierenden Atmosphäre das chemische Verhalten von Pulvergemischen und die Qualität des Reaktionsproduktes beeinflussen kann. So zeigen Erfahrungen in der Metallographie, daß auch „neutrale Gase" die Rekristallisation beeinflussen und den sogenannten „body" des Metalles verändern können. In der Chemie der Nichtmetalle setzte das Studium des Einflusses neutraler Gase auf die Aktivität der festen Stoffe erst vor kurzem ein. Damit scheint ein Arbeitsfeld von großer und allgemeiner Bedeutung betreten worden zu sein, nachdem die ersten Ergebnisse bereits zeigten, daß die meisten Stoffe in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit auf derartige Änderungen in der Gasphase ansprechen und ihre Aktivität dadurch sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht beeinflußt werden kann.

Folgende Beispiele von Versuchsergebnissen mögen zur Illustrierung derartiger Probleme in aller Kürze angeführt werden.

Hüttig[7]) und Mitarbeiter fanden, daß die unvollständig ausgebildeten Zwischenphasen, welche bei der Umsetzung fester Stoffe bei niedrigen Temperaturen gebildet werden, durch „neutrale Gase" in bezug auf ihre Struktur eine Beeinflussung erfahren. So geben gleiche Mischungen beim Erhitzen auf dieselben Temperaturen in verschiedenen Gasen Reaktionsprodukte, welche sich voneinander in bezug auf ihre katalytische Aktivität und die Geschwindigkeit ihrer Auflösung merklich unterscheiden. Hüttig[8]) konnte auch zeigen, daß die Geschwindigkeit einer kristallographischen Umwandlung mit einer Veränderung der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre eine Änderung erfährt.

Hedvall[9]) und Mitarbeiter fanden ganz allgemein einen beachtlichen Einfluß derartiger Änderungen in der Atmosphäre auf die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. So konnte gezeigt werden, daß unerwartet große Unterschiede in der Ausbeute als Folge einer selbst geringen Variation in der Gasphase auftreten. Fig. 1 zeigt die Versuchsergebnisse an Kalk-Kieselsäure-Gemischen, wobei SiO_2 in Luft bei 900° C (0) bzw. in Sauerstoff bei 600° C (1) und bei 900° C (2) vorerhitzt wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden an Mischungen mit Al_2O_3 erhalten.

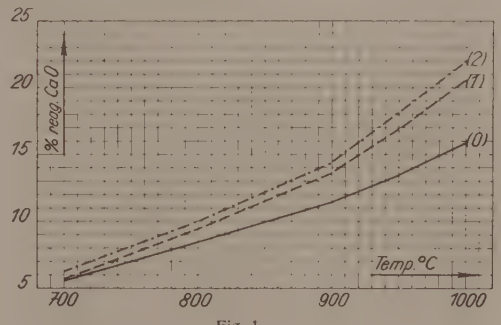


Fig. 1

Dieses Ergebnis zeigt, daß sogar derart geringe Unterschiede in der Zusammensetzung der Atmosphäre wie zwischen reinem O_2 und $O_2 + 4N_2$ von Bedeutung sind. Vergleicht man die Ergebnisse der Vorerhitzung in Luft mit denen in anderen Gasen, so findet man, daß einzelne Gase die Reaktionsausbeute erhöhen, während andere den entgegengesetzten Effekt haben. Fig. 2 zeigt die umgesetzte Menge Kalk nach Vorbehandlung von SiO_2 in SO_3 (×), Luft (●), Sauerstoff (○) und SO_2 (◎) in Abhängigkeit von der Reaktions-

[6]) J. A. Hedvall und Kaj Olsson, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 237 (1940); J. A. Hedvall und Mitarbeiter, IVA (Stockholm) **1942**, 48; Glastechn. Ber. **20**, 34 (1942); G. F. Hüttig, Angew. Chem. **53**, 35 (1940); G. F. Hüttig und E. Herrmann, Z. Elektrochem. **47**, 282 (1941).

[7]) G. F. Hüttig, Angew. Chem. **53**, 35 (1940); Z. Elektrochem. **47**, 282 (1941).

[8]) G. F. Hüttig und K. Kosterhon, Kolloid-Z. **89**, 202 (1939).

[9]) J. A. Hedvall und Kaj Olsson, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 237 (1940); J. A. Hedvall, Naturwiss. **29**, 726 (1941); A. J. Hedvall, S. Alfredson, O. Runehagen und P. Åkerström, IVA (Stockholm) **1942**, 1, 49; J. A. Hedvall, Glastechn. Ber. **20**, 34 (1942).

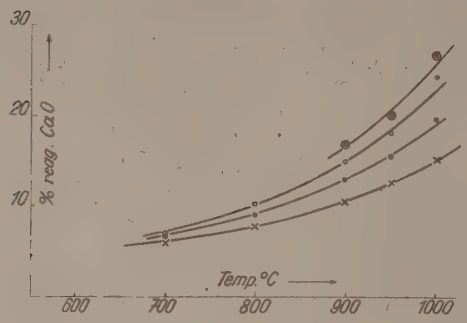


Fig. 2

temperatur. Die Vorerhitzung des SiO_2 erfolgte bei 600° C.

Die Kurven der Fig. 1 machen es wahrscheinlich, daß der Einfluß der Vorbehandlung auf die Aktivität bei bestimmten, für die einzelnen Verbindungen verschiedenen Temperaturen ein Maximum erreicht. Dies geht tatsächlich auch aus der Fig. 3 hervor[10]), welche zeigt, daß bei höherer Temperatur der aktivierende Einfluß der Vorerhitzung rasch abnimmt. In dieser Figur wurde der Absolutbetrag des Umsetzungsunterschiedes von in Sauerstoff bzw. in Luft vorbehandeltem SiO_2 gegen die Vorbehandlungstemperatur aufgetragen. Diese variiert, wie aus der Figur hervorgeht, zwischen 400 und 1325° C; die Umsetzung der beiden SiO_2-Präparate mit Kalk wurde unter stets gleichen Bedingungen bei 1000° C durchgeführt.

Die Tatsache, daß der aktivierende Effekt bei hohen Temperaturen abnimmt und daß die Aktivitätsunterschiede zwischen zwei verschiedenen Präparaten sehr groß sind, sprechen dafür, daß die beobachteten Effekte durch eine Lösung der Gase verursacht werden, welche eine Änderung auch der festen Phase bewirkt. Oberhalb der Temperaturen maximaler Effekte nehmen die Unterschiede infolge verschiedener Gasbehandlung allmählich ab. Als Erklärungsmöglichkeiten dafür kann an eine Abnahme der Löslichkeit und der Adsorption der Gase bei höheren Temperaturen gedacht werden, sowie an eine relative

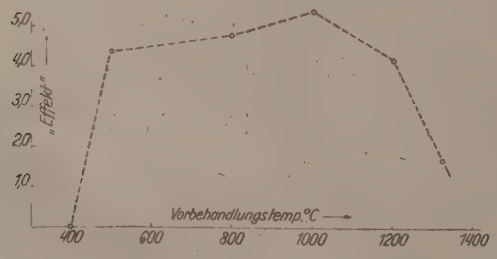


Fig. 3

[10]) J. A. Hedvall, Glastechn. Ber. **20**, 41 (1942).

Verminderung des gitterauflockernden Effektes im Verhältnis zu der mit steigender Temperatur rasch größer werdenden Anzahl thermisch bedingter Fehlstellen.

Die Ergebnisse der Erhitzungsversuche an Mischungen von CaO und SiO_2 sowie in den in dieser Arbeit nicht mit Beispielen belegten Mischungen von CaO und Al_2O_3 zeigen deutlich, daß der Einfluß der Gasvorbehandlung auf das Reaktionsvermögen der Pulver nicht auf die Ausbildung verschiedener Arten von Adsorptionsschichten zurückgeführt werden kann. Offenbar müssen durch Auflösung von Gasen im Gitter verursachte Aktivierungseffekte in Betracht gezogen werden. Ergebnisse an anderen Systemen zeigen, daß „neutrale Gase" einen ausgeprägten Einfluß auf die Rekristallisation von Pulvern ausüben[11]). Unsere Versuche zeigen, daß die Rekristallisation von Fe_2O_3 in Stickstoff mit beachtlich größerer Geschwindigkeit verläuft als in Sauerstoff oder in Luft. Dies zeigt sich darin, daß die aktive Oberfläche in N_2 rascher abnimmt als in O_2. Außerdem konnten wir zeigen, daß die größere Aktivität des in Sauerstoff vorerhitzten Fe_2O_3 nicht allein durch diesen Unterschied in der Oberflächengröße erklärt werden kann, sondern daß auch eine Beeinflussung der Art des Alterungsvorganges eintritt; darauf kann aus der Änderung des Temperaturinkrementes bei Temperaturen oberhalb 950° C geschlossen werden. Fig. 4 zeigt die zu einer gewissen Adsorption von Methylrot notwendige Menge m Fe_2O_3 nach Vorerhitzung des Präparates in Stickstoff bei den auf der Abszisse angegebenen Temperaturen. Während die Werte des in Sauerstoff vorbehandelten Eisen-III-oxyds sich durch eine einzige logarithmische Funktion darstellen lassen, ist hier ein zweigliedriger Ausdruck notwendig. Das Temperaturinkrement des

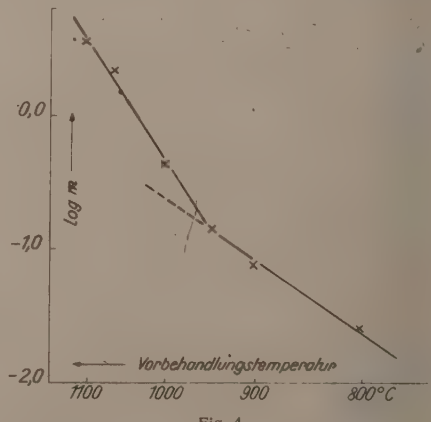


Fig. 4

[11]) J. A. Hedvall und T. Günther, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

unteren Astes ist gleich dem der Beziehung für das in Sauerstoff gealterte Präparat.

Der Einfluß der „neutralen Gase" macht nach all dem eine Abschätzung von Reaktionsausbeuten in Pulversystemen also noch komplizierter, da derselbe von System zu System individuell verschieden ist. Tatsächlich stoßen wir hier auf Faktoren, welche für eine große Anzahl chemisch-technischer Prozesse von größter Bedeutung sind und deren Einfluß wohl gelegentlich beobachtet, jedoch bisher nie systematisch untersucht wurde.

Die Ergebnisse der oben angeführten Untersuchungen weisen darauf hin, daß die chemische Aktivität eines Präparates auch mit der Größe des Druckes des Vorbehandlungsgases variieren wird und daß die Reaktionsausbeuten in erhitzten Pulvergemischen in analoger Weise wie die Rekristallisationsprozesse und damit die Oberflächenentwicklung beeinflußt werden dürften. Auf Grund dieser verschiedenen Faktoren ist es oft schwer, den Einfluß von Änderungen in der tatsächlichen Aktivität von dem der Größe der Kontaktflächen zu unterscheiden.

Die anschließend mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen den Einfluß des Gasdruckes auf eine Reihe von Eigenschaften von CaO und Fe_2O_3, welche für das Reaktionsvermögen dieser Substanzen von Bedeutung sind. Folgende Präparate und Reaktionsgemische kamen zur Anwendung:

I. Fe_2O_3, aus reinsten $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 24\,H_2O$ im Vakuum hergestellt.

II. Fe_2O_3, aus dem gleichen Ausgangsprodukt in einem trockenen CO_2-freien Luftstrom konstanter Geschwindigkeit und normalem Druck gewonnen.

III. CaO, aus reinstem $Ca(OH)_2$ im Vakuum gewonnen.

IV. CaO, aus reinstem $Ca(OH)_2$ im Luftstrom, wie bei I.

Die Herstellungsweise war folgende:

I. Das Sulfat wurde zuerst bei tiefer Temperatur in Luft entwässert und dann während 2 Stunden in einem Röhrenofen auf 800° C erhitzt. Das Rohr wurde während der Erhitzung und der Abkühlung des Präparates evakuiert. Der Gasdruck wurde während der ersten Stunde auf 9—10 mm Hg, in der zweiten Stunde und während des Abkühlens auf 0,1—1 mm Hg gehalten. Das Präparat wurde im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

II. Dieses Präparat wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie bei I., jedoch im Luftstrom (vgl. oben) hergestellt und im Exsikkator aufbewahrt. Beide Präparate waren SO_3-frei.

III. $Ca(OH)_2$ wurde im gleichen Ofen eine Stunde lang auf 700° C erhitzt; jedoch um Verunreinigungen auszuschließen unter Benutzung eines neuen Rohres. Während der ersten 10 Minuten betrug der Druck 10 mm Hg. Während der nächsten 50 Minuten und während der Abkühlung wurde der Gasdruck auf 0,2—1 mm gehalten. Das Präparat wurde in einem Vakuumexsikkator aufbewahrt.

IV. Das $Ca(OH)_2$ wurde unter sonst gleichen Bedingungen in Luft zersetzt und im Exsikkator aufbewahrt.

Sämtliche Präparate wurden durch ein Sieb mit 2500 Maschen/cm² gesiebt. Um die Korngrößenverhältnisse in den verschieden vorbehandelten Pulvern zu bestimmen, wurden Verteilungskurven nach der Sedimentationsmethode von Andreasen[12]) bestimmt. Die Fig. 5 und 6 geben diese in einer Auftragung der Mengen derjenigen Teilchen für CaO bzw. Fe_2O_3 in Prozent der gesamten Menge ($c/c_0 \cdot 100$), welche einen kleineren Durchmesser aufweisen als die zugehörigen Abszissenwerte.

Nach diesen Ergebnissen haben die Unterschiede in den Gasdrucken offensichtlich einen

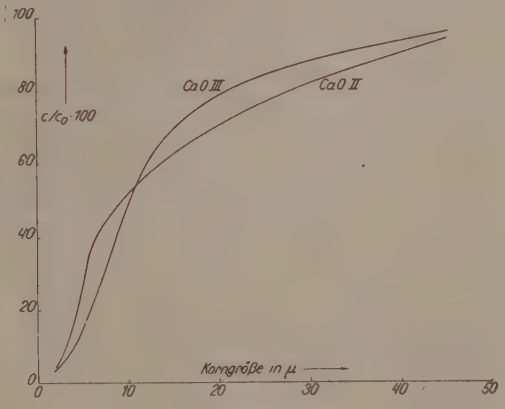


Fig. 5

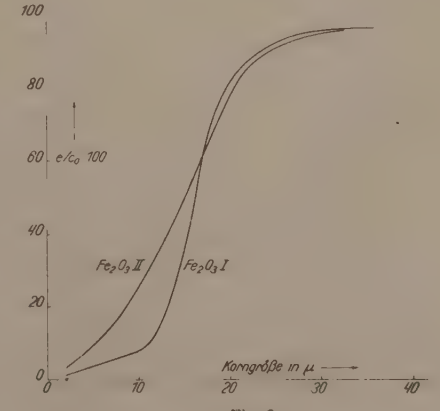


Fig. 6

[12]) A. H. M. Andreasen und S. Berg, Angew. Chem. 48, 283 (1935).

beachtlichen Einfluß auf den Zerteilungsgrad der Präparate. Der Unterschied ist besonders groß bei den kleineren Körnern, deren Menge bei den beiden „Vakuumpräparaten" I und III beträchtlich kleiner ist als bei II und IV.

Diese Unterschiede stehen in Übereinstimmung mit dem Verhalten zweier entsprechender Präparate bei der Auflösung derselben in Flüssigkeiten. Als Lösungsmittel wurde bei der Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von Fe_2O_3 1-normale Schwefelsäure und bei der von Kalk Glykol verwendet. Die von 0,5 g Fe_2O_3 im Verlaufe von 75 Minuten bei 65° C in 50 cm³ H_2SO_4 und von 0,1 g CaO bei 0° C in 30 cm³ Glykol in 5 Minuten gelösten Mengen gehen aus Tabelle I hervor. Wie vorausgesehen werden konnte, löste sich Fe_2O_3 II, welches einen größeren Prozentsatz Körner mit kleinerem Druckmesser aufweist, rascher auf. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Unterschied in der Größe der Oberfläche der beiden Fe_2O_3-Präparate. Diese sowie die Oberflächen der CaO-Präparate wurden an Hand der Sedimentationsanalysen und der dabei bestimmten spezifischen Gewichte der Pulver berechnet und folgende Werte in Quadratzentimeter/Gramm ermittelt:

Fe_2O_3 (I): 883 CaO (III): 2615
Fe_2O_3 (II): 1096 CaO (IV): 2650

In diesem Zusammenhang muß jedoch betont werden, daß Unterschiede im Reaktionsvermögen nicht nur als eine Funktion der Größe der Oberfläche betrachtet werden kann, sondern daß die tatsächliche Oberflächenaktivität bzw. die aktiven Zentren durch die verschiedenen Herstellungsbedingungen der Pulver sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht beeinflußt werden.

Dies geht deutlich aus den Versuchen mit CaO hervor, bei welchen die beiden Präparate nahezu die gleiche Größe der Oberfläche aufweisen und bei welchen die gelösten Mengen so groß sind, daß die entgegengesetzte Beziehung zwischen den Verteilungskurven von CaO (III) und CaO (IV) oberhalb einer Korngröße von etwa 10 μ eine Rolle spielt.

Tabelle I.

Präparat	Lösungsmittel	Gewichts-Proz. der Einwaage gelöst: (Mittelwert aus je 2 Versuchen)
Fe_2O_3 (I)	H_2SO_4	2,60 + 0,06
Fe_2O_3 (II)	H_2SO_4	3,80 + 0,03
CaO (III)	Glykol	67,7 + 0,0
CaO (IV)	Glykol	70,6 + 0,02

In dieser Weise dürften die Effekte von Faktoren, welche die Aktivität fester Stoffe beeinflussen, von einer Reaktion zur anderen verschieden sein.

Individuelle Unterschiede der relativen Größe des Einflusses derartiger Faktoren, welche auf die Reaktionsfähigkeit Einfluß ausüben, sind besonders bei Pulvergemischen zu erwarten wegen der Änderung der Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern mit der Korngrößenverteilung und wegen des großen Einflusses aktiver Zentren in der Oberfläche auf die Wanderungsvorgänge der reagierenden Teilchen.

Um diese Unterschiede nachzuweisen, bestimmten wir die Reaktionsausbeute beim Erhitzen folgender Reihe von Systemen sowohl im Vakuum als auch in Luft.

A. CaO III + SiO_2 Molverhältnis (2:1)
B. CaO IV + SiO_2 Molverhältnis (2:1)
C. CaO III + Fe_2O_3 I Molverhältnis (1:1)
D. CaO III + Fe_2O_3 II Molverhältnis (1:1)
E. CaO IV + Fe_2O_3 I Molverhältnis (1:1)
F. CaO IV + Fe_2O_3 II Molverhältnis (1:1)

Das in den Gemischen A und B verwendete SiO_2 war reiner, kristallisierter Quarz. Das Pulver wurde durch ein Sieb mit 2500 Maschen/Quadratzentimeter gesiebt. Der Luftstrom, welcher über die Platinschiffchen mit den Reaktionsgemischen geleitet wurde, entsprach genau demjenigen bei der Präparatherstellung. Der Luftdruck bei den Umsetzungen im Vakuum war etwa 0,2 mm Hg. Die Ausbeute an den verschiedenen, sorgfältig gemischten Reaktionsgemischen geht aus der folgenden Tabelle II hervor.

Tabelle II. Reaktionstemperatur 600° C; Versuchsdauer 60 Minuten.

Reaktionsgemisch	Umgesetztes CaO in Gewichts-Proz. der Ausgangsmenge bei Vorbehandlung in	
	Vakuum	Luft
A	4,43	0,98
B	1,06	0,59
C	3,39	2,16
D	2,26	1,72
E	4,44	4,07
F	4,40	2,87

Die Werte der Tabelle II zeigen nicht nur gewisse Regelmäßigkeiten, sondern auch das individuelle Verhalten der einzelnen Systeme. So geht ganz deutlich hervor, daß die Umsetzungen durchweg im Vakuum rascher verlaufen als im Luftstrom. Diese Tatsache kann sowohl als Folge von in Bewegung gesetzter Gasschichten zwischen den Reaktionspartnern wie des Einflusses des Gasdruckes auf die Bildung und Entwicklung von Reaktionskeimen verstanden werden. Es zeigt sich ferner, daß die im Vakuum hergestellten Kalkpräparate, CaO (III) mit SiO_2 und mit

Fe_2O_3 (I) (Vakuumpräparat), besser reagierten als mit dem in Luft hergestellten Fe_2O_3 (II). Andererseits weisen hingegen die Umsetzungen zwischen den in Luft erzeugten Präparaten CaO (IV) und Fe_2O_3 (I) eine größere Ausbeute auf als die Mischung mit Fe_2O_3 (II). Dieser war der einzige Fall, in welchem ein System aus Präparaten, welche an der Luft und bei normalem Druck hergestellt worden waren, eine größere Aktivität aufwies.

Zusammenfassung.

Die Bedeutung der Oberflächenaktivität von Pulvern auf die Reaktionsausbeute sowie die Beeinflussung derselben durch Vorbehandlung der Pulver in verschiedenen Gasen bei erhöhter Temperatur werden diskutiert. Versuche mit SiO_2 unter Anwendung von Sauerstoff, Stickstoff, Luft, SO_2 und SO_3 als Vorbehandlungsgase werden mitgeteilt und u. a. aus dem Einfluß der Vorbehandlungstemperatur auf den Effekt der Gasatmosphäre auf eine Auflösung der Gase als Ursache desselben geschlossen. Übereinstimmende Resultate wurden bei Vorbehandlung von Al_2O_3 erhalten.

* * *

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel aus dem Chalmers Forschungsfond ermöglicht.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Das katalytische Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes.

Von Karl Sedlatschek (Prag). (Eingegangen am 21. Juni 1943)

Bei dem Zusammensintern von Metallpulvern sind die Vorgänge in der Metalloberfläche, dem Orte des Beginnens des Sinterns, von großer Bedeutung. Um die Oberflächenentwicklung von Kupferpulver in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung zu beobachten, wurde das katalytische Verhalten des Kupferpulvers dem Ameisensäuredampf gegenüber untersucht. Die Wahl fiel deswegen auf das Kupferpulver, weil erstens über den Ameisensäurezerfall an kompaktem Kupfer[1]) bereits weitgehende Untersuchungsergebnisse vorliegen und so die Unterschiede in dem Verhalten des kompakten und des pulverförmigen Metalls feststellbar waren, und weil zweitens am gleichen Kupferpulver nach der gleichen thermischen Vorbehandlung zur Prüfung der Vorgänge in der Oberfläche und im Gitter Untersuchungen durchgeführt wurden[2]), deren Ergebnisse die Möglichkeit gaben, die durch die thermische Vorbehandlung bedingte Änderung der katalytischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen zu den Änderungen verschiedener anderer Eigenschaften (Adsorptionsverhalten gegenüber Methanol und gelösten organischen Farbstoffen, Lösbarkeiten in Salpetersäure, elektromotorisches Verhalten der Kupferoberfläche, pyknometrisch bestimmte Dichte usw.).

Die katalytischen Versuche wurden so durchgeführt, daß das Kupferpulver 2 Stunden in einem Wasserstoffstrome bei einer bestimmten Temperatur (200°—700°) erhitzt wurde, durch schnelles Abkühlen konnte dann der irreversible Teil des durch diese Erhitzung erreichten Zustandes stabilisiert und hierauf untersucht werden. Die an dem so vorbehandelten Kupferpulver beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten des Ameisensäuredampfes dienten dann als Grundlage für die Berechnung der Aktivierungsenergie und der relativen Zahl der aktiven Zentren. Die Vorerhitzung wurde im Wasserstoffstrom und auch im Ameisensäuredampf durchgeführt in der Absicht, festzustellen, wie die katalytischen Eigenschaften von der Atmosphäre, in der die Vorerhitzung stattfindet, abhängen, und ob eine Vorerhitzung eines Katalysators in einem Gase oder Dampfe seine katalytischen Eigenschaften in bezug auf die Zersetzung des gleichen Gases oder Dampfes verbessert („Weichenstellereffekt") [3]).

Bei allen katalytischen Versuchen wurde darauf geachtet, daß die Arbeitsbedingungen möglichst konstant waren und daß als einzige Variante die Vorerhitzungstemperatur bzw. die Atmosphäre, in der das Kupferpulver erhitzt wurde (Ameisensäuredampf oder Wasserstoff) auftraten.

Als direktes Ergebnis wurden die Zersetzungsgeschwindigkeiten (Aktivitäten) und aus ihnen berechenbar die Aktivierungsenergien und die relative Zahl der aktiven Zentren gefunden.

Wie es sich bei der Beobachtung des katalytischen Verhaltens kompakter Metalle dem Ameisensäuredampf gegenüber gezeigt hat, sind die Zersetzungsgeschwindigkeiten und die Zahl

[1]) G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936); **248**, 52 (1941).

[2]) G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941); G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98**, 6 (1942).

[3]) G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 206 (1931); E. Müller und K. Schwabe, Z. Elektrochem. **35**, 165 (1929).

der aktiven Zentren an Präparaten, die die gleiche Vorbehandlung durchgemacht hatten, starken Schwankungen unterworfen und schwer reproduzierbar, während die Aktivierungsenergie, die einen Maßstab für die Qualität der aktiven Zentren abgibt und als „Materialkonstante" des betreffenden Materials angesprochen werden kann, in manchen Fällen auch unbeeinflußbar ist durch Verschiedenheit der Vorbehandlung[4]) (Ameisensäurezerfall an Silberblech, Änderung der Aktivitäten mit der Vorbehandlung, aber Konstanz der Aktivierungsenergie). Ein ganz anderes Verhalten wurde beim Kupferpulver gefunden. Hier weisen nicht nur die Aktivitäten, sondern auch die Aktivierungsenergie starke Schwankungen auf, sie sind in starkem Maße abhängig von der thermischen Vorbehandlung, die Aktivierungsenergie ist keine „Materialkonstante" mehr. Ob diese Schwankungen der Aktivierungsenergie verursacht sind durch die Oberflächenentwicklung allein oder auch durch den infolge Rekristallisation sich ändernden Dispersitätsgrad, kann nicht eindeutig entschieden werden, wahrscheinlich überlagern sich beide Einflüsse. Diese Frage ließe sich nur dann sicher klären, wenn es möglich wäre, Metallpulver herzustellen, die sich nur durch ihren Dispersitätsgrad unterscheiden. Die Methoden, die aber für die Herstellung solcher Metallpulver zur Verfügung stehen (physikalische Trennung in Siebfraktionen, Herstellung durch chemische Reaktionen bei verschieden hohen Temperaturen) sind kaum geeignet, da sie nicht nur eine rein physikalische Verschiedenheit der Oberfläche und die damit zusammenhängende Zunahme der Zahl der Oberflächen-, Kanten- und Eckatome, auf die es für eine solche Untersuchung allein ankäme, herbeiführen, sondern auch zwangsläufig durch die Herstellungsart zu anderen Änderungen in der Oberfläche führen, die sich jeder Kontrolle entziehen. (Angaben über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Aktivierungswärme bei G. Rienäcker[5]).

Arbeitsmethode.

Die katalytischen Untersuchungen wurden nach der statischen Methode durchgeführt in einer Apparatur, die weitgehend der von G. Rienäcker für seine katalytischen Arbeiten verwendeten entsprach (Fig. 1). Die Änderungen, die an der Apparatur ausgeführt wurden, bestanden

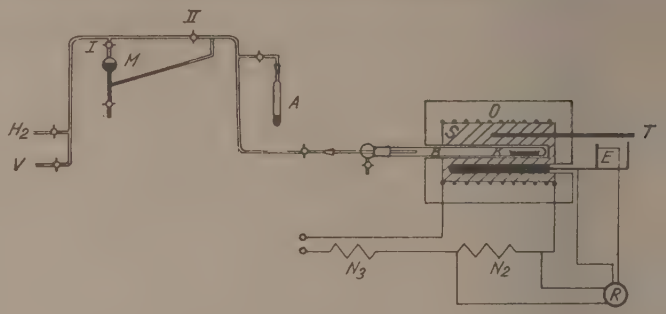


Fig. 1. Meßanordnung.

darin, daß die Vorerhitzung und die eigentlichen Untersuchungen in der gleichen Anordnung vor sich gingen, der Katalysator kam also nur mit dem Wasserstoff, bzw. mit der Ameisensäure und mit ihren Zersetzungsprodukten in Berührung.

Sollte z. B. das katalytische Verhalten des auf 500° vorerhitzten Kupferpulvers untersucht werden, so wurden 500 mg Pulver in ein Porzellanschiffchen eingewogen, möglichst gleichmäßig ausgebreitet und in das Quarzrohr *B* eingeschoben, hierauf wurde die ganze Apparatur durch Durchströmen von elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff 3 Stunden hindurch gereinigt. Über das Quarzrohr wurde der auf 500° erhitzte Ofen (ein eigener Vorerhitzungsofen) geschoben, der Katalysator blieb dann zwei Stunden unter ständigem Durchströmen von Wasserstoff (Temperaturkonstanz $\pm$ 1 Proz.) im Ofen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes wurde durch Konstanthalten des zur elektrolytischen Herstellung notwendigen Stromes auf gleicher Höhe gehalten. Nach zwei Stunden wurde der Wasserstoffstrom abgesperrt, der Ofen weggezogen, der Hahn am Kopfe des Quarzrohres geschlossen und das Rohr bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach 30 Minuten wurde der Katalysatorofen, der auf die Zersetzungstemperatur eingestellt worden war (160—180°), über das Quarzrohr geschoben. Nach dem Abpumpen des Wasserstoffes mit einer Ölpumpe und einer dreistufigen Quecksilberpumpe wurde die Temperatur des Katalysators mit Hilfe des Relais *R* genau eingestellt (Temperaturkonstanz $\pm$ 0,1°), der Hahn zum Ameisensäurebehälter *A* geöffnet, in 2—3 Sekunden war die Apparatur gefüllt, wobei der Druck des Ameisensäuredampfes 30 bis 40 Proz. unter der Kondensationsgrenze bei Zimmertemperatur lag. Durch Beobachten der Druckzunahme an dem geneigten Quecksilbermanometer konnte dann die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Nach 45 Minuten wurde die Temperatur des Ofens geändert, wobei der Katalysator im Ofen verblieb, die neue Tempe-

[4]) G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 364 (1936).

[5]) G. Rienäcker, Z. Elektrochem. **46**, 369 (1940) und dort angegebene Literaturstellen.

ratur stellte sich ungefähr nach 20 Minuten ein. War sie erreicht, so wurden die vom ersten Versuch stammenden Zersetzungsprodukte der Ameisensäure und die unzersetzte Ameisensäure abgepumpt (Dauer des Pumpens 20 Minuten) und nach dem Einströmen von neuem Ameisensäuredampf konnte dann die Zersetzungsgeschwindigkeit bei der zweiten Temperatur bestimmt werden. Die Untersuchungen am gleichen Katalysator wurden immer bei mindestens drei Temperaturen durchgeführt. Eine Gasanalyse der Zersetzungsprodukte wurde nicht durchgeführt, da der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer immer in der Richtung Wasserstoff und Kohlendioxyd verläuft.

Geschah die Vorerhitzung nicht im Wasserstoffstrome, sondern im Ameisensäuredampfe, so wurde in den kalten Teil des Quarzrohres ein zweites Porzellanschiffchen mit Ameisensäure (0,3 ccm) gegeben, die Apparatur 10 Minuten ausgepumpt, wobei die verdampfende Ameisensäure die Luft verdrängte. Dann wurde wieder der Vorerhitzungsofen über das Quarzrohr geschoben, wobei sich nur das Schiffchen mit dem Katalysator im heißen Teile befand. Die Vorerhitzung geschah also diesmal in einer Atmosphäre, die aus dem Ameisensäuredampf von der bei Zimmertemperatur sich einstellenden Spannung und aus den durch Zersetzung von Ameisensäuredampf am Katalysator entstehenden Wasserstoff und Kohlendioxyd bestand. Die Summe dieser Partialdrucke blieb während der Vorerhitzung konstant, da sich ein Überdruck über das Manometer ausgleichen konnte (Hahn I offen, Hahn II geschlossen, linker Teil der Apparatur evakuiert).

Ausgangsmaterial.

a) Kupferpulver. Das Ausgangsmaterial war ein uns von der Deutschen pulvermetallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M., in dankenswerter Weise zur Verfügung gestelltes elektrolytisches Kupferpulver. Die Siebanalyse ergab für das Intervall 6400—10000 Maschen/cm² 0—0,75 Proz., für das von 10000—16000 Maschen/cm² 0,5—1,75 Proz. und der Rest ging durch das Sieb mit 16000 Maschen/cm². Der Kupfergehalt des frisch hergestellten Pulvers war mit 99,6 Proz. angegeben, durch längeres Lagern entstand eine Dunkelfärbung, die Analyse ergab einen Sauerstoffgehalt von 4,5 Proz. (als Cu_2O gerechnet). Ein Schwefelgehalt konnte nicht festgestellt werden.

b) Ameisensäure. Es wurde die Ameisensäure, rein kristallisierbar, 98—100 Proz., von Merck verwendet, die durch Versetzen mit P_2O_5 und Abdestillieren getrocknet und gereinigt wurde. Die Reinheit dieser Ameisensäure wurde durch ständige Überprüfung ihres Dampfdruckes bei genau eingestellter Temperatur überwacht.

c) Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde durch elektrolytische Zersetzung einer 30proz. Natronlauge an Reinnickelelektroden hergestellt, durch Leiten über glühenden Kontakt, über festes Kaliumhydroxyd, $CaCl_2$ und P_2O_5 wurde er getrocknet und über zwei Fallen in die Apparatur eingeleitet. Ein Mitschleppen von NaOH-Nebel bis zum Katalysator wurde nicht beobachtet.

Vorversuche.

Die Vorversuche hatten die Aufgabe, festzustellen, nach welcher Reaktionsordnung die Zersetzung, des Ameisensäuredampfes an dem Kupferpulver verläuft. Es wurde ausnahmslos eine Reaktion nullter Ordnung gefunden, nach einigen kleinen Schwankungen beim Beginn der Zersetzung verursacht durch Adsorptionserscheinungen, lagen die beobachteten Drucke im Druck-Zeitdiagramm auf einer Geraden, die dann am Ende der Zersetzung in eine schwach gekrümmte Linie überging. Nach beendigter Zersetzung zeigte das Manometer einen um 2—3 Proz. höheren Druck, als sich nach der Gleichung

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$$

erwarten ließ. Für diesen Überschuß kann die Adsorption von Ameisensäure an den Glaswänden der Apparatur und am Katalysator selbst als Grund angenommen werden. Als Reaktion nullter Ordnung erwies sich dann auch die Zerfallsgeschwindigkeit innerhalb weiter Grenzen als unabhängig vom Anfangsdruck. Die Wände des Quarzrohres zeigten erst von 230° an eine katalysierende Wirkung, also bei einer Temperatur, die bei den Untersuchungen in keinem Falle verwendet wurde.

Um den Einfluß des Quecksilberdampfes, der aus dem Manometer stammte, auf die katalytischen Eigenschaften festzustellen, wurde an einem Präparate die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt, hierauf wurde durch Hineinschieben eines Porzellanschiffchens mit etwas Quecksilber, das bei dem Versuche im kalten Teile des Quarzrohres gestanden war, in den heißen Teil Quecksilber verdampft, wobei der Dampf einen bedeutend höheren Druck hatte als der bei den Versuchen in der Apparatur auftretende Quecksilberdampf, und wiederum die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt. Der Unterschied beider Versuche zeigte keinen Einfluß des Quecksilberdampfes, die Verschiedenheit der Werte lag innerhalb der auch sonst beobachteten Fehlergrenzen.

Reproduzierbarkeit.

Zur Berechnung der Aktivierungswärme wurden mindestens bei drei verschiedenen Tempera-

turen die Zersetzungsgeschwindigkeiten bestimmt. In einem Diagramme, auf dessen Abszisse die Werte $1/T$ und auf dessen Ordinate die Logarithmen der Zersetzungsgeschwindigkeiten aufgetragen sind, mußten dann die Werte auf einer Geraden liegen, wobei dem Tangens ihres Neigungswinkels zur Abszisse die Aktivierungsenergie und dem Abschnitt auf der Ordinate die relative Zahl der aktiven Zentren entsprachen:

$$\log A = -\frac{E}{2{,}3\,RT} + \log \alpha$$

A = Zersetzungsgeschwindigkeit, E = Aktivierungsenergie, $\log \alpha$ = relative Zahl der aktiven Zentren.

Was die Reproduzierbarkeit dieser Werte betrifft, so zeigte es sich, daß bei einem Kupferpulver, das z. B. nach einer Vorerhitzung auf 420° eine bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit bei 180° aufwies, diese Zersetzungsgeschwindigkeit genau reproduzierbar war. Wurde dann die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 190° oder bei 170° beobachtet und dann wieder bei 180°, so kam man wieder auf den ursprünglich gefundenen Wert zurück. Damit war auch die Aktivierungswärme reproduzierbar. Wurde dagegen ein zweites Präparat unter den genau gleichen Bedingungen hergestellt, so wurden dann andere Werte für die Zersetzungsgeschwindigkeiten gefunden, die aus diesen neuen Werten ausgerechnete Aktivierungsenergie stimmte aber mit der am ersten Präparat gefundenen innerhalb der bei solchen katalytischen Untersuchungen unvermeidbaren Fehlergrenze überein. Diese Konstanz der Aktivierungsenergien am gleichen Präparat war aber nur dann gegeben, wenn die Zersetzungsversuche bei den verschiedenen Temperaturen möglichst schnell aufeinander und nicht oft erfolgten, wurde ein Zersetzungsversuch nach längerer Zeit (8—10 Stunden) wiederholt, wobei der Katalysator entweder in der Zwischenzeit bei Zimmertemperatur sich befand oder bei der Zersetzungstemperatur blieb, so fand sich zwar nahezu die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit vor, wurde dann aber der Versuch bei einer höheren oder niedrigeren Temperatur durchgeführt und die Aktivierungsenergie berechnet, so wurden nicht mehr die ursprünglichen Werte gefunden. In der Fig. 2 ist die Änderung der Aktivierungsenergie eines Präparates (0,5 g Kupferpulver, 2 Stunden bei 320° im Wasserstoffstrom vorerhitzt) mit der Zahl der Zersetzungsversuche angegeben. (Ordinate: Aktivierungsenergie in kcal, Abszisse: Zahl der Versuche, die Aktivierungsenergie wurde immer aus zwei aufeinanderfolgenden Versuchen ausgerechnet, die Versuchstemperaturen lagen zwischen 160° und 180°.) Die ersten 4 Versuche ergaben eine Aktivierungsenergie von 17,5 kcal, zwischen dem 4. und 5. Versuch blieb das Präparat über Nacht bei 170° im Ofen liegen, wobei die vom Versuch 4 stammenden Zersetzungsprodukte der Ameisensäure nicht vorher abgepumpt worden waren. Die Versuche 5—7 ergaben dann eine Aktivierungsenergie von 22,5 kcal. Die gleiche Behandlung des Katalysators wurde nach dem 15. und nach dem 23. Versuch durchgeführt, es zeigte sich jedesmal, allerdings verschieden groß, eine Zunahme der Aktivierungsenergie. Daß eine Reihe von Versuchen (z. B. Versuch 4, 7, 10, 11 usw.) zweimal zur Berechnung der Aktivierungsenergie herangezogen wurde, hängt damit zusammen, daß bei dem Stehen des Katalysators über Nacht die Zersetzungsgeschwindigkeiten konstant blieben und also als Werte für die Ausrechnung der Aktivierungswärmen der folgenden Versuchsreihe herangezogen werden konnten. Die Stufen, die im Diagramm einen Abfall der Aktivierungsenergien zeigen, traten immer dann auf, wenn der Katalysator längere Zeit bei 160—180° in einer Atmosphäre gelagert wurde, die aus Wasserstoff und Kohlendioxyd als den Zerfallsprodukten des Ameisensäuredampfes bestanden, wobei aber der Hahn zum Gefäß mit der Ameisensäure geöffnet war, so daß sich zusätzlich Ameisensäuredampf in dem Quarzrohr befand. Vom 23. Versuch an blieben dann die Aktivierungsenergien konstant, sie erreichten den Wert von 22,2 kcal (G. Rienäcker fand an kompaktem Kupfer in einer ähnlichen Meßanordnung 23,4 kcal).

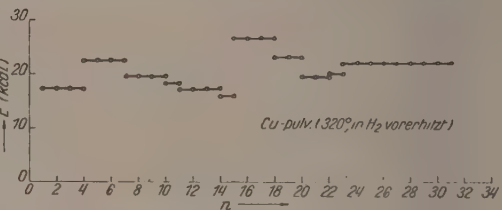


Fig. 2. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zahl der Zersetzungsversuche.

Andere Versuche ergaben ein ähnliches Bild, Zunahme der Aktivierungsenergie, wenn der Katalysator in den Zerfallsprodukten der Ameisensäure stand, diese selbst aber fehlte, und Erniedrigung, wenn er während des Lagerns Ameisensäure zur Verfügung hatte, also arbeiten konnte. Ob dieses Stehenlassen des Katalysators bei 160° oder 180° stattfand, hatte keinen nachweisbaren Einfluß auf die Höhe der Änderung der Aktivierungsenergie.

Hauptversuche.

Die Hauptversuche wurden so durchgeführt, daß immer möglichst schnell hintereinander bei drei verschiedenen Temperaturen die katalyti-

schen Untersuchungen gemacht wurden, aus deren Ergebnissen dann die Aktivierungsenergien und die relative Zahl der aktiven Zentren ausgerechnet wurden. Die Zersetzungstemperaturen wurden so gewählt, daß der erste Versuch bei der tiefsten Temperatur vorgenommen wurde, die beiden anderen bei ungefähr um 10° und 20° höheren Temperaturen, das Einstellen der höheren Temperatur wurde immer in möglichst gleicher Zeit ausgeführt, für das Evakuieren wurden immer 20 Minuten verwendet. In der Tabelle I sind die Versuchsergebnisse angeführt, in der Kolonne 1 steht die Vorerhitzungstemperatur (= t), Kolonne 2 gibt die Aktivierungsenergien in kcal, Kolonne 3 die relative Zahl der aktiven Zentren und Kolonne 4 die Zersetzungsgeschwindigkeiten an. (Zersetzungsgeschwindigkeit gegeben durch die Druckzunahme in Millimeter bei 180° während 30 Minuten, Einwaage an Kupferpulver 500 mg.) Der Teil a) der Tabelle I bezieht sich auf das in Wasserstoff und der Teil b) auf das in Ameisensäure vorerhitzte Kupferpulver.

Tabelle I.

1	2	3	4
		Teil a)	
222°	21,5	11,2	6,50
250°	35,1	17,5	3,15
280°	21,2	10,8	4,10
319°	16,9	8,8	4,5
370°	17,3	9,1	5,6
420°	25,4	13,0	5,4
480°	31,2	15,6	3,00
540	38,1	18,7	2,1
640°	12,1	6,1	1,7
680°	24,1	12,0	1,93
		Teil b)	
209°	17,8	9,5	8,5
250°	17,5	9,4	8,7
288°	18,9	10,2	8,0
320°	28,6	14,7	8,0
363°	10,9	6,2	9,2
420°	17,8	9,3	5,7
460°	13,9	7,6	7,1
540°	13,3	6,7	1,8
640°	24,6	10,7	0,2 (bei 200°)

Zur besseren Übersicht sind die gleichen Werte in Diagramme eingetragen (Fig. 3). Auf der Abszisse ist die Vorerhitzungstemperatur eingetragen, auf der Ordinate im Felde a die Aktivierungsenergie in kcal, im Felde b die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 180°, im Felde c die relative Zahl der aktiven Zentren Die gestrichelte Linie bezieht sich auf das in Ameisensäure, die ausgezogene auf das in Wasserstoff vorerhitzte Kupferpulver.

Wenn man zuerst den Gang der Aktivierungsenergien des im Wasserstoff vorerhitzten Kupferpulvers betrachtet, so zeigen sich zwei deutliche Maxima, das erste zwischen 250° und 280°, das zweite bei 540°. Bei dem gestrichelten Linienzug sind die zwei Maxima zusammengezogen, das erste tritt auf bei 320° und das zweite bei 420°, das spätere Ansteigen der Linienzüge hängt damit zusammen, daß sich beide bei Temperaturen von 650° an dem Werte 25 kcal nähern (gefunden an einem kompaktem Kupferkörper, hergestellt durch Zusammenschmelzen des gleichen Kupferpulvers im Wasserstoffstrom). Vergleicht man die Lage dieser Maxima und Minima mit dem Gang der Kurven, die den Verlauf der Änderungen einer Reihe von Eigenschaften mit der Vorerhitzung zeigen[6]), so treten auch dort zwei Maxima auf, die aber etwas zu den tieferen Temperaturen hin verschoben sind. Dieser Vergleich ist nicht streng durchführbar, weil das Kupferpulver bei den dort angegebenen Untersuchungen nach der Vorerhitzung der Luft ausgesetzt wurde, was bei den katalytischen Untersuchungen vermieden werden konnte. Die Kurve, die das Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf und gegenüber organischen Farbstoffen zeigt, hat das erste Maximum bei 220°, das zweite bei 400°, die Kurve der Lösbarkeiten in Salpetersäure zeigt die beiden Maxima bei 280° und 480°, die Kurve ‚welche die Veränderungen in der Größe der bei der Adsorption von Methanol wirksamen Oberfläche angibt, hat nur ein Maximum bei 250°. Die zur Erklärung dieser Veränderungen der Eigenschaften, verursacht durch die Vorerhitzung, die Einteilung der Vorgänge in zwei Abschnitte, erstens Aufblähung

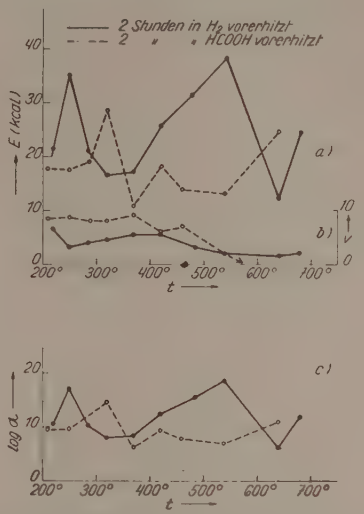


Fig. 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie, der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 180° und der relativen Zahl der aktiven Zentren von der Vorerhitzungstemperatur des Kupferpulvers.

[6]) G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 243, Übersichtskurven (1941).

und darauffolgende Schrumpfung der Oberfläche bei tieferen Temperaturen und die gleichen Vorgänge bei höheren Temperaturen unter hauptsächlicher Beteiligung des Gitters, kann auch auf die Erklärung der Änderung der Aktivierungswärmen mit der Vorerhitzung angewendet werden. Einer Schrumpfung der Oberfläche und des Gitters entspricht eine Zunahme der Aktivierungsenergie. Schrumpfung der Oberfläche bedeutet, daß es sich um Verkleinerungen der Oberfläche unter Stabilisierung handelt, diese Änderungen erfassen dann bei höheren Temperaturen auch die im Inneren liegenden Gitterbezirke. Die Vorerhitzung im Ameisensäuredampf bringt es scheinbar mit sich, daß keine so deutliche Grenze zwischen den Oberflächen- und Gittervorgängen auftritt und daß diese Vorgänge im Gitter bereits bei tieferen Temperaturen eintreten. (Rein qualitativ war der Einfluß der Vorerhitzung im Ameisensäuredampf auf die Sinterungsgeschwindigkeit feststellbar an der Verfestigung der Pulverproben, die z. B. bei einer Vorerhitzungstemperatur von 600° im Ameisensäuredampf stark zusammengesintert waren, während sie nach der Vorerhitzung im Wasserstoff stark porös und leicht zerbrechlich erhalten wurden.) Deutlich sichtbar ist die bessere katalytische Wirkung des im Ameisensäurestrom vorerhitzten Kupferpulvers (Fig. 3, Feld a und b). Die Verringerung des Dispersitätsgrades, feststellbar durch Röntgenaufnahmen (Auftreten von Laugeflecken) ab 540° wirkt sich nicht eindeutig so aus, daß daraus auf eine Änderung der Aktivierungsenergie geschlossen werden kann.

Die Veränderung der Zahl der aktiven Zentren mit den oben beschriebenen Kurven zu vergleichen, ist kaum möglich, da die Ausrechnung der Zahl der aktiven Zentren aus den Aktivitäten nur bei Präparaten erlaubt ist, die eine konstante und womöglich ausmeßbare Oberfläche haben, ein Fall, der bei den pulverförmigen Katalysatoren, die im Laufe der Vorerhitzung starke und nicht überprüfbare Veränderungen ihrer Oberflächengröße erleiden, nicht gegeben ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Zerfall von Ameisensäuredampf an Kupferpulvern verschiedener thermischer Vorbehandlung, die im Wasserstoff oder Ameisensäuredampf durchgeführt wurde, untersucht. Es wird eine starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Vorerhitzung festgestellt, wobei der Verlauf der Aktivierungsenergie zwei Maxima zeigt. Durch Aufteilung der bei der Vorerhitzung stattfindenden Vorgänge in solche, die hauptsächlich die Oberfläche des Kupferpulvers und in solche, die das Gitter betreffen, läßt sich das Auftreten dieser beiden Maxima erklären. Die Vorerhitzung in Ameisensäuredampf verschiebt die Maxima gegeneinander, die Trennung zwischen Oberflächen und Gittervorgängen wird undeutlicher. Der Ameisensäuredampf als Atmosphäre, in der die Vorerhitzung stattfindet, verbessert die katalytischen Eigenschaften des Kupferpulvers dem Zerfall des Ameisensäuredampfes gegenüber („Weichenstellereffekt").

2. Der Zerfall des Ameisensäuredampfes am gleichen Katalysator ist gut reproduzierbar, nicht so gut reproduzierbar ist die Herstellung von Kupferpulvern gleicher katalytischer Eigenschaften; die Reproduzierbarkeit der Aktivierungsenergien kann leichter erreicht werden als die der Aktivitäten und der Zahl der aktiven Zentren. Die Aktivierungsenergie des Kupferpulvers zeigt eine Abhängigkeit davon, wie oft die Zersetzungsversuche an ihm durchgeführt werden, wie lange es zwischen den Versuchen gelagert wird, und ob es im Ameisensäuredampf gelagert wird, so daß es während der Lagerung arbeiten kann, oder aber in den Zerfallsprodukten des Ameisensäuredampfes.

Vergleich der Eigenschaften von gesinterten und geschmolzenen Metallen und Metallegierungen.

Von R. Kieffer und W. Hotop (Reutte/Tirol)

(Eingegangen am 17. Mai 1943)

Die Erzeugung der bekanntesten Werkstoffe der Pulvermetallurgie, der hochschmelzenden Metalle Wolfram und Molybdän, der Sinterhartmetalle, der gesinterten Kontaktbaustoffe, der porösen Lager und der Diamantmetallegierungen ist zwangsläufig an die Anwendung des Sinterverfahrens gebunden. Neuerdings treten auch verschiedene Werkstoffe in Erscheinung, die sowohl auf dem Schmelz- als auch auf dem Sinterwege hergestellt werden, wie z. B. Reinstmetalle für die Hochvakuumtechnik, Eisen-Aluminium-Nickel-Dauermagnete und einfachere Maschinenteile aus Eisen bzw. Stahl (1, 2, 3).

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der nur auf dem Sinterwege herstellbaren Werkstoffe werden meistens vorbehaltlos und ohne Kritik von den Verbrauchern hingenommen. Bei den Werkstoffen jedoch, die meistens auf dem Schmelzwege, neuerdings aus bestimmten Gründen aber in verstärktem Maße

auf dem Sinterwege hergestellt werden, liegt es nahe, die Werkstoffeigenschaften der Sintermetalle mit denen der gleich zusammengesetzten Gußmetalle bzw. Gußlegierungen zu vergleichen.

Man kann immer wieder die Beobachtung machen, daß in weiten Kreisen über die mechanischen Eigenschaften von Sinterwerkstoffen völlig falsche Vorstellungen herrschen, insbesondere von solchen Werkstoffen, die sowohl auf dem Sinter- als auch auf dem Schmelzwege erzeugt werden können. Durch die vorliegende Arbeit soll durch systematische Zusammenstellung der wesentlichsten zur Zeit bekannten Prüfdaten ein Teil der Lücke geschlossen werden, die durch starke Verstreuung und ungenügend straffe Erfassung von Erfahrungswerten über Sinterwerkstoffe entstanden ist. Soweit wie möglich werden auch die Eigenschaften von gleich zusammengesetzten geschmolzenen Werkstoffen mitgeteilt.

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Sintermetallen sind weitgehend „dichtebestimmt" bzw. „porositätsabhängig". Würde man durch eine Preß- und Glühbehandlung eines Metallpulvers die Dichte des gleichen kompakten Metalls erreichen, so würde der Sinterkörper im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie z. B. Zugfestigkeit, Dehnung, Brinellhärte, elektrische Leitfähigkeit usw. haben wie das Metall im Gußzustand. Würden derartige Sinterkörper mit theoretischer Dichte noch einer zusätzlichen Kalt- oder Warmverformung unterzogen werden, so änderten sich die technologischen Eigenschaften in der gleichen Weise wie bei der Verformung des Gusses aus dem gleichen Metall. In der Praxis wird aber durch die „Einfachsinterung", die sich aus der Preß- und anschließenden einmaligen Glühbehandlung oder Sinterung der Metallpulver zusammensetzt, nur selten eine dem Guß ähnliche Dichte und damit die Eigenschaften des Gusses erzielt. Gewöhnlich erreicht man an Sinterkörpern nur 75—95 Proz. der Dichte des geschmolzenen Metalls. Wenn man aber den mehr oder weniger porösen Sinterkörper anschließend durch Schmieden, Walzen usw. warm verformt, so wird meist sprunghaft schon nach den ersten Bearbeitungsstufen die theoretische Dichte erreicht, und die Eigenschaften des warm verformten Sinterkörpers entsprechen dann meistens völlig denen des gewalzten, auf dem Gießwege hergestellten Metalls.

Für die Beseitigung des Porositätsgrades bzw. für die Steigerung der Dichte von Sinterkörpern haben sich in der Pulvermetallurgie im Laufe der Zeit folgende Wege als zweckmäßig herausgestellt:

1. Die mehrfache Wiederholung der Kaltpreß- und Sinterbehandlung.
2. Die gleichzeitige Anwendung von Druck und Wärme („Heißpressen" oder „Drucksintern").
3. Warmnachverdichtung oder Warmkalibrieren des Sinterkörpers in Matrizen oder Gesenken unter weitgehender Beibehaltung der ursprünglichen Gestalt der Preßkörper.
4. Die Anwendung einer meist geringen Menge von geeigneter flüssiger Phase beim Sintern, gegebenenfalls in Kombination mit den Wegen 1, 2 oder 3.
5. Die schon obenerwähnte Kalt- oder Warmverformung der Sinterkörper durch Schmieden, Hämmern, Walzen und Ziehen unter Verzicht auf die Gestalt des ursprünglichen Preß- und Sinterkörpers.

Die Wege 1 und 3 kommen in Frage für die Herstellung von Massenartikeln wie einfacheren Maschinenteilen aus Sintereisen bzw. Sinterstahl, wenn möglichst gute Werte der Festigkeit und Dehnung und infolgedessen möglichst hohe Dichte erwünscht sind (4, 5). Der Weg 2 spielt bei der Erzeugung von Hartmetallziehsteinen und massiven Sinterlagern eine Rolle (6, 7). Der Weg 4 wird mit Vorteil bei der Herstellung von Eisen-Nickel-Aluminium-Sintermagneten beschritten (8). Der Weg 5 schließlich ist in der Sintertechnik allgemein im Gebrauch bei der Verarbeitung von Sinterstäben aus den hochschmelzenden Metallen Wolfram und Molybdän und aus Reinstmetallen zu Blechen und Drähten (1).

Die Dichte bzw. die ihr indirekt proportionale Porosität von Sinterkörpern hängt einerseits von der Korngröße des Ausgangspulvers, andererseits von den Herstellungsbedingungen der Körper wie z. B. dem Preßdruck, der Sintertemperatur und der Sinterzeit ab, und zwar in einer Weise, die die Fig. 1 bis 4 veranschaulichen.

Kaltpreßdrucke von 2—10 t/cm² bewirken gemäß Fig. 1 einen steilen Anstieg der Dichte von ca. 40 auf 80—90 Proz. der Dichte des kompakten

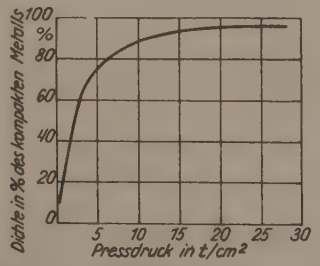


Fig. 1. Dichte von Metallpulverpreßkörpern in Abhängigkeit vom aufgewandten Preßdruck.

Metalls. Eine weitere Drucksteigerung von 10 auf 30—40 t/cm² bringt nur noch eine verhältnismäßig geringe Dichtezunahme mit sich. Bei

Pulvern sehr duktiler Metalle, wie z. B. Silber und Gold, werden immerhin schon 97 bis 98 Proz. der theoretischen Dichte bei einem Kaltpreßdruck von ca. 30 t/cm² erzielt. Bei „harten Pulvern", beispielsweise Wolfram und Molybdän, kommt man trotz Anwendung höchster Drucke über 80 Proz. der theoretischen Dichte nicht hinaus.

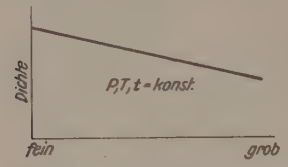


Fig. 2
Dichte von Sinterkörpern in Abhängigkeit von der Korngröße.

Bei gegebenem Preßdruck, gegebener Sintertemperatur und Zeit werden Sinterkörper um so dichter, je feiner das verwendete Ausgangspulver ist (vgl. Fig. 2). Wenn auch unter Umständen der Porenraum des Kaltpreßkörpers aus Feinstpulver zunächst größer ist als bei Grobpulvern, so ist doch der Schrumpf bei der Sinterung des Feinpulverpreßkörpers erheblich größer und damit die erzielte Enddichte wesentlich höher.

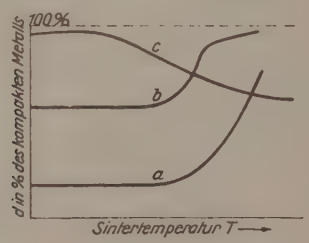


Fig. 3. Dichte von Sinterkörpern in Abhängigkeit von der Sintertemperatur:
a) ungepreßt,
b) mittlerer Preßdruck (~5 t/cm²),
c) sehr hoher Preßdruck (~30 t/cm²).

Die Wirkung der Sintertemperatur ergibt sich schematisch dargestellt aus Fig. 3. Niedrig gepreßte Pulver zeigen beim Sintern eine stärkere Schrumpfneigung als höher verdichtete. Extrem hoch verdichtete Preßlinge erleiden beim Sintern häufig einen geringfügigen Dichteabfall durch Schwellungen (Gasausbrüche, Oxydreste usw.), der selbstverständlich um so kleiner ist, je reiner das Ausgangspulver ist.

Die Fig. 4 lehrt, daß es für die Sinterpraxis am wirtschaftlichsten ist, eine hohe Sintertemperatur zu wählen, da bei mittleren Sintertemperaturen eine zu lange Sinterzeit zur Erzielung einer gewünschten Dichte notwendig ist.

Da, wie schon erwähnt, die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Sinter-

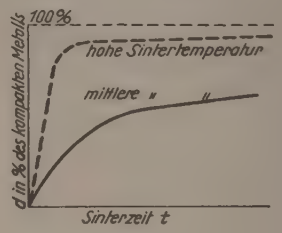


Fig. 4. Abhängigkeit der Dichte von Sinterkörpern von der Sinterzeit:
a) mittlere Sintertemperatur (~50 Proz. Sm),
b) hohe Sintertemperatur (~90 Proz. Sm).

körpern dichtebestimmt sind, seien an Hand der Fig. 5—7 die Zugfestigkeit, Brinellhärte und der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit vom erreichten Dichtegrad dargestellt.

Die Zugfestigkeit und Dehnung von Kaltpreßlingen nimmt erst bei sehr hohen Dichtewerten (95—97 Proz. der theoretischen Dichte) meßbare Größen an (vgl. Fig. 5). Aber auch sehr hoch gesinterte Körper nähern sich erst bei mindestens 95 Proz. Raumerfüllung — dann aber sehr schnell — den Festigkeitswerten des geschmolzenen Metalls.

Die Brinellhärte (Fig. 6) ist die einzige Eigenschaft, in der Pulverpreßkörper das geschmolzene Metall übertreffen. Besonders bei sehr hohen Kaltpreßdrucken dürfte eine ganz erhebliche Kaltverformung der einzelnen Pulverteilchen

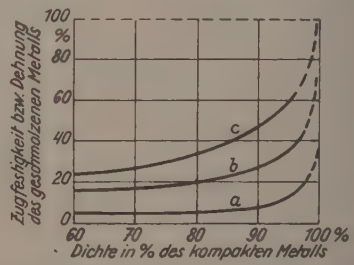


Fig. 5. Zugfestigkeit und Dehnung von Sinterkörpern in Abhängigkeit von der Dichte:
a) ungesintert,
b) mittlere Sintertemperatur (~50 Proz. Sm),
c) hohe Sintertemperatur (~90 Proz. Sm).

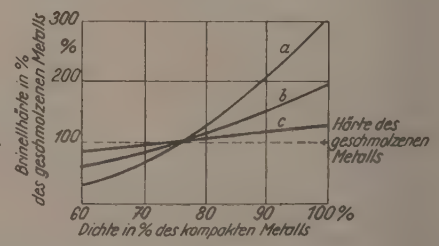


Fig. 6
Brinellhärte von Sinterkörpern in Abhängigkeit von der Dichte:
a) ungesintert,
b) mittlere Sintertemperatur (~50 Proz. Sm),
c) hohe Sintertemperatur (~90 Proz. Sm).

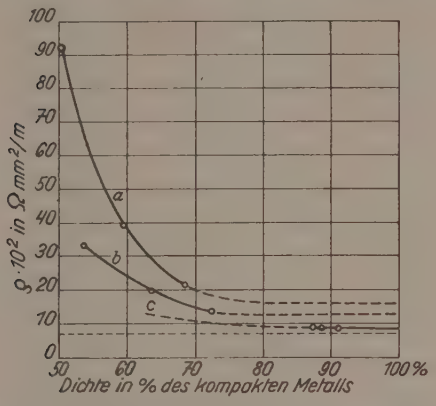


Fig. 7. Spez. elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Dichte (dargestellt am Beispiel des Nickels):
a) gesintert bei 300°,
b) gesintert bei 650°,
c) gesintert bei 1300°.

vorliegen, so daß die ungesinterten Preßkörper in ihrer Härte den Gußkörper um das Zwei- bis Dreifache übertreffen. Bei hohen Sintertemperaturen werden die hoch kaltverformten Kristallite wieder entfestigt, und es stellt sich bei ihnen praktisch die Härte des Gusses ein.

Besonders aufschlußreich ist die Betrachtung des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit vom erreichten Dichtegrad und von der angewandten Sintertemperatur. In Fig. 7 sind diese Beziehungen am Beispiel des Sinternickels nach Untersuchungen von G. Grube und H. Schlecht (9) dargestellt. Je höher der Porengrad der Sinterkörper, um so höher ist selbstverständlich der spezifische elektrische Widerstand. Aber selbst bei gleicher Dichte weichen die Sinterkörper, die man bei verschieden hoher Sintertemperatur bekommt, in ihrem spezifischen elektrischen Widerstand ganz erheblich voneinander ab (vgl. in Fig. 7 die Sinterkörper mit 60 Proz. theoretischer Dichte, gesintert bei 300, 650 und 1300° C). Bei niedriger Sintertemperatur sind die stets auf den Pulverteilchen vorhandenen Gas- und Oxydhäute noch nicht entfernt. Je höher die erreichte Dichte, um so kleiner wird der spezifische elektrische Widerstand. Im Falle des Nickels unterscheiden sich die bei 1300° C gesinterten Proben bezüglich ihres spezifischen elektrischen Widerstandes vom reinsten Schmelznickel nur noch um 11 Proz.

Die an den Fig. 1 bis 7 erläuterten Gesetzmäßigkeiten seien nunmehr durch eingehende Zahlenunterlagen über die wichtigsten Sinterwerkstoffe ergänzt. Diese Besprechung führt über die hochschmelzenden Metalle (Wolfram, Molybdän usw.), die selteneren Metalle (Titan, Zirkon usw.), über Kupfer und die Edelmetalle Silber, Gold und Platin zu den Eisenmetallen, wozu auch Gußeisen und Stahl gerechnet werden, um schließlich mit zwei Beispielen gesinterter Legierungen (Sinterhartmetalle und Sintermagnete) zu schließen.

A. Hochschmelzende Metalle (Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob).

Die Eigenschaften der hochschmelzenden Metalle Wolfram, Molybdän, Tantal und Niob sind wegen der zwangsläufigen Herstellung dieser Metalle aus Metallpulvern fast ausschließlich an gesinterten Materialien festgestellt worden. Von den vier genannten Metallen wurde lediglich das Tantal mit Erfolg im Vakuumlichtbogen durch Niederschmelzen von Elektroden aus gesintertem Tantalpulver in duktile Form übergeführt; leider sind die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des geschmolzenen Tantals nicht veröffentlicht worden. Es wird nur im Schrifttum erwähnt, daß Bleche aus kaltverformtem geschmolzenen und kaltverformtem gesinterten Tantal weitgehend gleiche Eigenschaften haben sollen. Tabelle I vermittelt einen Überblick über die in diesem Zusammenhang interessierenden Eigenschaften der Metalle Wolfram, Molybdän, Tantal und Niob. Hervorstechend sind bei ihnen der hohe Schmelzpunkt, die verhältnismäßig hohe Härte und Zugfestigkeit sowie die hohe Warmfestigkeit, die fast um Größenordnungen höher liegt als die der besten warmfesten Stähle.

Wie schon angedeutet, wurden die Eigenschaften der vier genannten Metalle in geschmolzenem Zustand bisher nicht bekannt. Die Tabelle I enthält daher lediglich die Brinellhärte von im Lichtbogen unter Wasserstoff geschmolzenem Sinterwolfram bzw. Sintermolybdän nach eigenen Untersuchungen.

B. Seltenere Metalle (Titan, Zirkon, Thorium, Vanadin, Chrom, Uran).

Die Metalle Titan, Zirkon, Thorium, Vanadin und Chrom lassen sich in duktiler Form entweder nach dem „Aufwachsverfahren“ (10) oder auf dem Sinterwege (11) gewinnen. Die geschmolzenen Metalle dagegen sind infolge von Verunreinigungen, die meist aus den zum Schmelzen benutzten Tiegeln oder aus dem verwandten Schutzgas stammen, hart, spröde und unverformbar. Eine Ausnahme macht lediglich das Uran, das, aus Uranpulver erschmolzen, weit duktiler ist als im gesinterten Zustand. Titan und Zirkon verlieren ihre Bildsamkeit durch Aufnahme schon geringer Mengen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff usw. Thoriummetall dagegen bleibt auch bei Vorhandensein geringer Oxydmengen duktil, da Thorium im Gegensatz

Tabelle I. Eigenschaften der hochschmelzenden

Eigenschaften	Wolfram			Molybdän
Dichte (g/cm³)	vorgesintert bis etwa 1500° = 10,0—13,0 hochgesintert bis 3000° = 16,5—17,5 gehämmert = 18,0—19,0 gezogen = 19,0—19,3			gepreßt, ungesintert gesintert bei etwa 1800—2000° gehämmert gezogen
Schmelzpunkt (°C)	3400 ± 50			2630 ± 50°
Gittertyp	kubisch-raumzentriert, Gitterparameter = 3,158 Å			kubisch-raumzentriert, Gitterparameter = 3,140 Å
Zugfestigkeit (kg/mm²) und zugehörige Dehnung (Proz.) bei 20°	hochgesintertes Formstück	13	—	gezogener Draht 1,20 mm ⌀
	gehämmerter Stab	35—150	—	gezogener Draht 0,4 mm ⌀
	gezogener Draht 1,0 mm ⌀	180	1—4	gezogener Draht 0,05 mm ⌀
	gezogener Draht 0,5 mm ⌀	200	1—4	ausgeglühter Draht 1,25 mm ⌀
	gezogener Draht 0,2 mm ⌀	250	1—4	ausgeglühter Draht 0,4 mm ⌀
	gezogener Draht 0,1 mm ⌀	300	1—4	ausgeglühter Draht 0,03 mm ⌀
	gezogener Draht 0,02 mm ⌀	400—415	—	Mo-Einkristall
	Draht ausgeglüht (rekr.)	110	0	
	Einkristalldraht unverformt (Th-haltig) etwa	110	etwa 20	
	Einkristalldraht verformt (Th-haltig) bis	180		
Streckgrenze (kg/mm²)	geglüht (Draht 0,5—1 mm ⌀)		72—83	ungeglüht / geglüht } 0,1—0,5 mm ⌀
	ungeglüht (Draht 0,5—1 mm ⌀)		150	
Warmfestigkeit (kg/mm²) und zugehörige Dehnung (Proz.)	400° (Draht 0,6 mm ⌀)	120—160	2—3	200° (Draht 0,6 mm ⌀)
	800° (Draht 0,6 mm ⌀)	80—100	5	400° (Draht 0,6 mm ⌀)
	1200° (Draht 0,6 mm ⌀)	40—60	6	800° (Draht 0,6 mm ⌀)
	1800° (Draht 0,6 mm ⌀)	10—30	n. b.	1200° (Draht 0,6 mm ⌀)
Brinellhärte (kg/mm²)	gesintert:			gesintert:
	Sinterstab 18 mm 4 kt.	200—250		Sinterstab 18 mm 4 kt.
	gehämmerter Stab 5 mm ⌀	350—400		geschmiedeter Stab 8 mm 4 kt.
				Blech 2 mm stark
				Blech 1 mm stark
	geschmolzen:			geschmolzen:
	(im Lichtbogen unter Wasserstoff)	260—300		(im Lichtbogen unter Wasserstoff)
Elastizitätsmodul (kg/mm²)	41 500			33 600

n. b. = nicht bestimmt.

zu beispielsweise Titan und Zirkon keine Löslichkeit für das eigene Oxyd aufweist. Die Duktilität des Chroms wird besonders durch Sauerstoff und Kohlenstoff beeinträchtigt. Das in Berylliumoxyd- oder Thoriumoxydtiegeln umgeschmolzene Sinteruran ist sehr duktil und tiefziehfähig. Die von den aufgeführten Metallen bisher bestimmten Eigenschaften sind in Tabelle II vereinigt.

C. Kupfer und die Edelmetalle Silber, Gold und Platin.

1. Kupfer. Die reinen Metalle der Kupfergruppe des periodischen Systems der Elemente Kupfer, Silber und Gold sind sowohl im geschmolzenen als auch im gesinterten Zustand eingehend untersucht worden (11). Wenn auch keines der gesinterten Metalle bislang technische Bedeutung erlangt hat, so hat doch die Erforschung insbesondere des Sinterkupfers erheblich zur Aufklärung der Vorgänge beim Sintern beigetragen.

In Tabelle III sind die Eigenschaftswerte von geschmolzenem und gesintertem Kupfer nach verschiedenen Verarbeitungsstufen einander gegenübergestellt. Vergleicht man in dieser Tabelle die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von geschmolzenem und gesintertem Kupfer (Nr. 1—4: Werte für geschmolzenes Kupfer; Nr. 5 und 6: Werte für gesintertes Kupfer), so fallen größere Unterschiede ins Auge, falls man zum Vergleich einen gepreßten und anschließend lediglich gesinterten Werkstoff heranzieht. Insbesondere die mechanischen Eigenschaften, vornehmlich die Bruchdehnung, sind beim gesinterten Werkstoff dem geschmolzenen gegenüber unterwertig. Heißgepreßtes Kupfer (Nr. 7 und 8) erreicht schon weitgehend die Eigenschaften von Kupfer im Gußzustand und übertrifft sie sogar bei gewissen Größen, beispielsweise in der Härte und Zugfestigkeit. Zwischen dem geschmolzenen und gesinterten Kupfer verbleibt praktisch kein Unterschied, wenn man den

Metalle Wolfram, Molybdän, Tantal und Niob.

	Tantal	Niob
= 6,1— 6,3 = 9,2— 9,4 = 9,7—10,0 = 10,0—10,3	16,65	8,58
	2900 ± 100	2500—2550
	kubisch-raumzentriert, Gitterparameter = 3,298 Å	kubisch-raumzentriert, Gitterparameter = 3,294 Å
100—120 2—5 150—170 2—5 180—250 2—5 80—100 10—20 80—120 10—25 80—120 20—30 etwa 35 etwa 30	bearbeitet 90—120 2—3 weichgeglüht 35—50 10—15	bearbeitet 60 2 weichgeglüht 30 10
40—60	—	—
80—100 4—5 60—70 4—5 50—60 4—5 20—30 5—6	—	—
	gesintert:	gesintert:
150—160	Sinterstab 40—60	bearbeitet, ungeglüht 200—250
200—230	Blech, ungeglüht 150—200	geglüht n. b.
240—250	Blech, geglüht 70—120	
250—255		
	geschmolzen: n. b.	geschmolzen: n. b.
160—200		
	18 800	n. b.

kalt- oder heißgepreßten Sinterkörper einer genügend gründlichen spanlosen Verformung durch Schmieden, Walzen usw. bei erhöhter Temperatur unterzieht (Nr. 9 und 10). So ergibt sich eine praktisch vollkommene Übereinstimmung der Eigenschaften zwischen den Sinterkörpern 9 und 10 und den Schmelzkörpern 2 und 3. Würde man die heißgepreßten Kupferkörper Nr. 7 und 8 bei 800—900° C weichglühen, so erhielte man Eigenschaften, wie sie geschmolzenes Kupfer unter Nr. 2 aufweist.

2. Silber. Aus reinstem Silberpulver lassen sich verhältnismäßig leicht Stäbe mit guten Walz-, Schmiede- und Zieheigenschaften sintern. Durch eine nachträgliche Verformung gelangt man auch bei den Silbersinterkörpern zu Eigenschaften, die denen des geschmolzenen Werkstoffes weitgehend entsprechen. Tabelle IV enthält die Eigenschaften von geschmolzenem und gesintertem Silber in verschiedenen Bearbeitungszuständen. Bei Silberkaltpreßkörpern fällt die hervorragende Verdichtbarkeit des Silbers auf. Schon bei einem Preßdruck von 10 t/cm² wird an dem Kaltpreßling fast 99,5 Proz. der theoretischen Dichte erreicht (vgl. Nr. 5). Unabhängig vom aufgewandten Preßdruck fällt die Dichte von Silberpreßkörpern bei der Sinterung bei 600—800° C infolge von Gasausbrüchen (Schwellung!) ab, und zwar um so ausgeprägter, je höher der aufgewandte Kaltpreßdruck ist. Aus sehr feinem Silberpulver mit einem Kaltpreßdruck von 2 t/cm² hergestellte Preßkörper lassen sich bei Temperaturen zwischen 400 und 600° C zu hervorragend duktilen Stäben verarbeiten (vgl. Nr. 6).

Stranggepreßtes Sintersilber, das zusätzlich kaltverformt und anschließend geglüht wird, zeigt praktisch die gleichen Eigenschaften wie geschmolzenes Silber, wenn man von der etwas geringeren Dehnung bei allerdings auch etwas größerer Festigkeit absieht.

3. Gold. Auch Sinterkörper aus Gold haben

Tabelle II. Eigenschaften der nach verschiedenen Verfahren hergestellten selteneren Metalle Titan, Zirkon, Thorium, Vanadin, Chrom und Uran.

Lfd. Nr.	Metall	Dichte g/cm³	Sm °C	Zugfestigkeit kg/mm²	Brinellhärte in kg/mm² geschmolzen weichgeglüht	geschmolzen kaltverfestigt	nach dem Aufwachsverfahren weichgeglüht	nach dem Aufwachsverfahren kaltverfestigt	gesintert weichgeglüht	gesintert kaltverfestigt
1	Titan	4,45	2000	n.b.	n.b.	n.b.	120—160	190—210	210	260
2	Zirkon	6,49	2130	95 (0,1mm Draht)	n.b.	n.b.	50—60	80—100	n.b.	n.b.
3	Thorium	11,7	1827	56 (geglüht)	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	40—54	110—150
4	Vanadin	6,0	1700	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	260	n.b.	360
5	Chrom	7,5	1950	n.b.	70—90	144	n.b.	n.b.	150	n.b.
6	Uran	18,9	1690	n.b.	200	250	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle III. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Kupferkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Brinellhärte kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.	elektrische Leitfähigkeit $\frac{m}{Ohm\ mm^2}$
1	geschmolzen	8,9	40—50	15—20	15—25	55—57
2	geschmolzen, geschmiedet, gewalzt, weichgeglüht	8,93	>50	20—24	<38	57—59
3	geschmolzen kaltgewalzt (80 Proz.)	8,93	100—110	44	10—12	55—57
4	geschmolzen stark kaltverformt (99 Proz.)	8,93	110—120	53	3	55—57
5	kaltgepreßt (6 t/cm²) gesintert (600°)	7,6	45	14—16	3—4	32—36
6	kaltgepreßt (30 t/cm²) gesintert (600°)	6,9—7,0	<40	n. b.	2—3	20—25
7	heißgepreßt (8 t/cm²; 300°)	8,9	100—110	25—30	10—20	n. b.
8	heißgepreßt (15 t/cm²; 400°)	8,9	120—150	30—35	n. b.	57—59
9	kaltgepreßt (3 t/cm²) gesintert (900°), 90 Proz. warmverformt, geglüht	8,9—8,93	40—50	20—25	<35	59—62
10	kaltgepreßt (3 t/cm²) gesintert (900°), warmgeschmiedet, 50 Proz. kaltverformt	8,9—8,93	100—110	35—40	10—12	55—57

ebenso wie das auf dem Sinterwege hergestellte Kupfer und Silber lediglich aus wissenschaftlichen Gründen Beachtung erfahren. Das Preß- und Sinterverhalten von Goldpulver ähnelt sehr stark dem Verhalten von Silberpulver. In Tabelle V sind die Eigenschaften von geschmolzenem, gesintertem und heißgepreßtem Gold miteinander in Vergleich gesetzt. Bemerkenswert ist die hohe Härte der mit 30 t/cm² gepreßten und anschließend bei 200° C gesinterten Proben. Noch auffallender ist die Härte der bei 200° C mit 15 t/cm² heißgepreßten Sinterkörper. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese abnorm hohen Härtewerte mit der Art des verwandten Goldpulvers zusammenhängen. Trzebiatowski (12), der die einschlägigen Untersuchungen durchführte, stellte das von ihm verwendete Goldpulver durch Fällung mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd aus Goldchlorwasserstoffsäure und anschließender Reduktion her. Das auf diese Art und Weise erhaltene Goldpulver war von äußerster Feinheit und dürfte noch kleinere Mengen an Alkalien enthalten haben.

Man kann als sicher annehmen, daß Goldsinterkörper, die man durch Schmieden, Hämmern und Walzen weiterverformt, in ihren Eigen-

Tabelle IV. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Silberkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Brinellhärte kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.
1	geschmolzen, verformt, weichgeglüht	10,5	25	13,8—14,4	48—50
2	geschmolzen, verformt, kaltverfestigt	10,5	85—90	36—44	2—4
3	Granulatpulver*) gepreßt mit 2 t/cm²				
	ungesintert	8,0	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 600°	8,0	15	n. b.	n. b.
	gesintert bei 800°	7,6	22	8,3	n. b.
4	Granulatpulver gepreßt mit 6 t/cm²				
	ungesintert	10,0	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 600°	10,0	35	8,3	n. b.
	gesintert bei 800°	9,3	41	11,4	n. b.
5	Granulatpulver gepreßt mit 10 t/cm²				
	ungesintert	10,45	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 600°	10,3	34	10,1	n. b.
	gesintert bei 800°	9,0	36	13,9	n. b.
6	Feinpulver**) 800° gesintert 500° stranggepreßt	10,45	33—40	20—25	20—30
	800° gesintert 500° stranggepreßt 80 Proz. durch Walzen kaltverformt	10,50	85—100	35—40	1—3
	800° gesintert 500° stranggepreßt 80 Proz. durch Walzen kaltverformt weich geglüht	10,50	25—30	15—17	35—45

wahrscheinlich < 5 Proz.

*) Korngröße 0,05—0,3 mm.
**) Silberpulver durch Reduktion aus Silberchlorid, Korngröße <0,03 mm.

Tabelle V. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Goldkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Brinellhärte kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.
1	geschmolzen, verformt, geglüht	19,37	18,5	12,2	40—50
2	Pulver, kaltgepreßt mit 6 t/cm²				
	ungesintert	15,6	60	n. b.	n. b.
	gesintert bei 200°	16,0	80	(gering)	(gering)
	gesintert bei 600°	16,0	20		
3	kaltgepreßt mit 30 t/cm²				
	ungesintert	18,2	120	n. b.	n. b.
	gesintert bei 200°	17,1	120	(gering)	(gering)
	gesintert bei 400°	16,0	40		
4	heißgepreßt mit 15 t/cm²				
	bei 200°		165	(20—25)	(<5)
	bei 300°	19,11	138		
	bei 600°		45		

schaften praktisch denen des geschmolzenen Werkstoffes im gleichen Bearbeitungszustand entsprechen.

4. Platin. Platin scheint das einzige Edelmetall zu sein, das im Hinblick auf seinen Schmelzpunkt gelegentlich auch in gesinterter Form Verwendung findet (13). Sinterplatin soll nach Mc Donald hinsichtlich seiner Verformbarkeit und in physikalischer Hinsicht dem geschmolzenen Platin leicht überlegen sein. Die Eigenschaften von geschmolzenem und von Sinterplatin sind in Tabelle VI zusammengestellt. Da nur verhältnismäßig wenig Eigenschaftswerte aus dem Schrifttum bekannt geworden sind, wurden in die Tabelle VI an vielen Stellen eigene Schätzwerte eingefügt (eingeklammerte Werte!). Will man auf dem Sinterwege zu hoch bildsamem Platin mit guten Tiefzieheigenschaften und guter

Tabelle VI. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Platinkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Brinellhärte kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.
1	geschmolzen, kaltverfestigt	21,45	90	37	3
2	geschmolzen, kaltverfestigt, weichgeglüht	21,45	50 (Blech 40—44)	14—16 (Industrie-platin 22)	45—50
3	Pulver, kaltgepreßt, gesintert bei 1500—1600°	17,0—17,7	n. b.	n. b.	n. b.
4	Sinterkörper, geschmiedet	21,25	(90)	(<30)	(<3)
5	Sinterkörper, geschmiedet, zu Draht gezogen	21,4	(90)	(<37)	(<3)
6	gepreßt mit 8 t/cm² gesintert (1500—1600°), zu Blech gewalzt, geglüht	21,45	38—42	(14—16)	(45—50)

Tabelle VII. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Nickelkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Brinellhärte kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.
1	geschmolzen	8,85	70—80	35	40
2	geschmolzen, verformt, weichgeglüht	8,85	68—78	33—35	40—45
3	geschmolzen, gewalzt auf Draht 5 mm ⌀ kaltverformt	8,85	160—180	80—90	2—3
4	Pulver*, gepreßt mit 0,8 t/cm²				
	ungesintert	4,5	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 600°	4,6	30	2,0	n. b.
	gesintert bei 1300°	7,8	85	25,4	(<10)
5	gepreßt mit 4 t/cm²				
	ungesintert	6,1	50	n. b.	n. b.
	gesintert bei 600°	6,4	45	10,4	(< 5)
	gesintert bei 1300°	8,1	100	29,7	(<12)
6	gepreßt mit 10 t/cm²				
	ungesintert	7,0	70	n. b.	n. b.
	gesintert bei 600°	7,3	68	16,5	(< 6)
	gesintert bei 1300°	8,3	110	36,5	(<15)
7	gerüttelt, gesintert, gewalzt auf 0,5—1,5 mm Blech, geglüht	8,85	80—90	40	50
				Tiefziehfähigkeit nach Erichsen:	
				0,5 mm Blech	11,7 mm
				1,0 mm Blech	12,7 mm
				1,5 mm Blech	13,3 mm

* Nickelpulver nach dem Karbonylverfahren gewonnen.

Dehnung gelangen, so muß man zunächst für eine gute Durchsinterung der Preßstäbe sorgen, was die Anwendung einer möglichst hohen Sintertemperatur und genügend langer Sinterzeiten zur Voraussetzung hat. Daraufhin hat ein möglichst intensives, allseitiges Durchschmieden der Sinterstäbe zu erfolgen. An einem Blech, das aus Sinterplatin unter Beachtung dieser Voraussetzungen hergestellt wurde, hat man wesentlich geringere Härtewerte festgestellt als an weichgeglühtem, auf dem Schmelzwege hergestelltem Platin (vgl. Nr. 7).

D. Eisenmetalle, Gußeisen und Stahl.

Die drei Eisenmetalle Eisen, Nickel und Kobalt sind schon recht frühzeitig auch im gesinterten Zustand untersucht worden, Kobalt allerdings weniger intensiv als Nickel und insbesondere Eisen (14). Im Hinblick auf den Wunsch, in diesem Zusammenhang auch die in neuerer Zeit besonders beachteten Sinterwerkstoffe Gußeisen und Stahl zu besprechen, seien die Metalle Nickel und Kobalt vorangestellt, und dann erst das Eisen zusammen mit Gußeisen und Stahl behandelt.

Tabelle VIII. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Kobaltkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Brinellhärte kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.
1	geschmolzen	8,76—8,79	120—160	(<80)	(<2)
2	Pulver, gepreßt mit 2 t/cm²				
	gesintert bei 600°	4	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 1000°	6,5	84	11	(<3)
	gesintert bei 1300°	8,2	90	36	(<5)
3	gepreßt mit 6 t/cm²				
	gesintert bei 600°	5,3	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 1000°	7,0	144	15	(<3)
	gesintert bei 1300°	8,2	150	43	(<7)
4	gepreßt mit 10 t/cm²				
	gesintert bei 600°	5,5	n. b.	n. b.	n. b.
	gesintert bei 1000°	7,5	152	17	(<3)
	gesintert bei 1300°	8,0	132	48	(<8)
5	gesintert, auf 2 mm Blech kaltgewalzt	8,76	350—360	90—120	0
6	gesintert, auf 2 mm Blech kaltgewalzt, weichgeglüht	8,76	160—220	80—85	1—3
7	gesintert, warm auf 1 mm Draht gezogen, 1000° weichgeglüht	8,77	160—220	80—90	10—12

1. Nickel. Die Eigenschaften von Sinternickel im Vergleich zu geschmolzenem Nickel gehen aus Tabelle VII hervor. Die Eigenschaften des Sinternickels beziehen sich dabei ausschließlich auf solche Körper, die aus Karbonylnickelpulver hergestellt wurden (9, 15). Man sieht, daß man im Falle des Nickels schon an den unverformten, noch porösen Sinterkörpern Festigkeitswerte erreichen kann, die fast an die des geschmolzenen Metalls herankommen, wenn auch nicht so hohe Dehnungswerte erreichbar sind. Durch Warmverformung aus Sinternickel hergestellte Bleche und Drähte weisen dieselben Eigenschaften auf wie Bleche aus geschmolzenem Material. Hinsichtlich ihrer Dehnung und Tiefziehfähigkeit sind die aus Sinternickel hergestellten Bleche sogar denen aus geschmolzenem Nickel überlegen.

Wegen seiner hervorragenden Reinheit hat Sinternickel umfangreiche Anwendung in der Hochvakuumtechnik gefunden. Es wird hier in Form von Blechen, Bändern, Drähten und Röhrchen eingesetzt. In größerem Umfang werden aus Sinternickel hergestellte Bleche auch zum Plattieren von Eisen- und Stahlblechen gebraucht. Im Hinblick auf die benötigten großen Abmessungen der Nickelbleche geht man hierbei von aus Karbonylnickelpulver hergestellten Sinterblöcken mit einem Gewicht bis zu 1,6 t aus (16). Auch im unverformten, lediglich gesinterten Zustand hat Sinternickel sein Anwendungsgebiet gefunden. Beispielsweise bestehen die Filterkerzen zum Filtrieren starker Laugen aus porösem Sinternickel (17).

2. Kobalt. Kobaltpulver findet in der Pulvermetallurgie umfangreiche Verwendung bei der Herstellung von gesinterten Eisen—Nickel—Kobalt-Einschmelzlegierungen („Sivar"), Eisen—Nickel — Kobalt — Aluminium-Dauermagneten und insbesondere von Sinterhartmetallen. In den modernen Sinterhartmetallen ist Kobalt das fast ausschließlich angewandte metallische Bindemittel.

Für reines Sinterkobalt hat sich ebenso wie für das geschmolzene reine Metall, wahrscheinlich infolge der verhältnismäßig schlechten Bearbeitbarkeit, fast keine praktische Anwendung ergeben. Die Eigenschaften von geschmolzenem und gesintertem Kobalt sind in Tabelle VIII wiedergegeben. Verwendet man für die Herstellung von Sinterkobalt reinstes Kobaltpulver, das man durch Reduktion von doppelt gereinigtem Kobaltoxalat herstellen kann, so lassen sich aus den Sinterstäben durch Warmverformung Bleche und Drähte gewinnen (18). Die Sinterstäbe können auch kaltverformt werden, doch müssen nach einer jeweils 20—40proz. Verformung Zwischenglühungen bei genügend hoher Temperatur (etwa 1000—1200° C) unter Wasserstoff vorgenommen werden. Bezüglich der Verformbarkeit kann man Kobalt mit reinstem Molybdän fast auf die gleiche Stufe stellen. Spuren von Silizium, Alkalien und insbesondere von Kohlenstoff stören die Bildsamkeit des Sinterkobalts empfindlich.

3. Eisen, Gußeisen und Stahl. a) Eisen. Die Eigenschaften von Sintereisen aus technischem Eisenpulver mit einer Korngröße von <0,3 mm und von Karbonylsintereisen in verschiedenen Bearbeitungszuständen sind in Tabelle IX zu-

Tabelle IX. Eigenschaften von geschmolzenen und gesinterten Eisenkörpern.

Lfd. Nr.	Bearbeitungszustand des Werkstoffes	Dichte im Vergleich zur theor. Dichte *) Proz.	Brinellhärte kg/mm²	Streckgrenze kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.	Einschnürung Proz.
1	Elektrolyteisen, geschmolzen, gewalzt, normal geglüht	100	45—60	7—14	24,5—28,0	40—40	70—90
2	Eisenpulver**), kaltgepreßt mit 8 t/cm²	77—83	70—75	n. b.	0,28—0,35	n. b.	n. b.
3	Sintereisen**), kaltgepreßt mit 6—8 t/cm², gesintert 1000°	83—88	40—50	14—17	17,5—21,0	8—12	8—12
4	Sintereisen**), kaltgepreßt mit 6—8 t/cm², gesintert und wieder gepreßt (6—8 t/cm², 1000°)	90—93	65—70	n. b.	23,0—29,0	0—3	0—3
5	Sintereisen**), kaltgepreßt, gesintert, gepreßt, gesintert (6—8 t/cm², 1000°)	90—93	55—65	11—14	23—26	16—22	16—22
6	Sintereisen**), heißgepreßt bei 810° mit 3,5 t/cm²	95—100	60—100	n. b.	35—40	(15—25)	n. b.
7	Sintereisen**), kaltgepreßt, gesintert (6—8 t/cm², 1000°), warm geschmiedet	100	90	21	35,5	35	60
8	Karbonyleisen, gepreßt, gesintert, warmgewalzt auf Blech 0,5 mm, geglüht	100	56—80	7—14	18—25	30—40	70—80
9	Karbonyleisen, gepreßt, gesintert, gewalzt auf 0,5 mm Blech, ungeglüht	100	170—180	15—18	63—65	1—2	n. b.

*) Theoretische Dichte 7,88. **) Technisches Eisenpulver <0,3 mm.

sammengestellt. Zum Vergleich sind die Eigenschaften von geschmolzenem Elektrolyteisen mit aufgeführt. Sintereisen aus technisch reinem Eisenpulver wird in steigendem Maße für Sinterlager und einfache Maschinenteile, die zur Massenherstellung geeignet sind, eingesetzt (19). Während für Sinterlager die Festigkeit ausreicht, die man nach einfachem Pressen und Sintern erzielt (vgl. Nr. 4), empfiehlt es sich, bei der Herstellung von Maschinenteilen, wie z. B. Zahnrädern, Nokken, Unterlegscheiben, Nieten usw., durch eine zweite Preß- und Glühbehandlung die Festigkeit und Dehnung des Sinterwerkstoffes zu verbessern, vorausgesetzt, daß man es nicht vorzieht, durch Anwendung des Heißpressens von vornherein zu Eigenschaften zu gelangen, die weitgehend dem geschmolzenen Werkstoff entsprechen.

Aus Karbonylmetallpulver hergestelltes reinstes Sintereisen, das nach dem Sintern durch Walzen, Schmieden und Ziehen zu Blechen bzw. Drähten verformt wird, findet bereits seit einigen Jahren in großem Umfang Verwendung als magnetisch weicher Werkstoff und als Konstruktionsmaterial in der Hochvakuumtechnik (20, 21).

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß sich sowohl Sinterkörper aus reinstem Eisenpulver als auch solche aus technischem Eisenpulver bei Preßdrucken von ca. 10—15 t/cm² und Temperaturen von 800—900° strangverpressen lassen.

b) Gesintertes Gußeisen. Gesintertes Gußeisen mit beachtlichen technologischen Eigenschaften läßt sich auf dem Wege des Heißpressens erzeugen (22). Aus Fig. 8 sind Dichte, Brinellhärte und Zugfestigkeit eines heißgepreßten Gußeisenpulvers (Korngröße <0,2 mm) mit 3,1 Proz. C, 1,13 Proz. Si, 0,59 Proz. Mn, 0,126 Proz. S und 1,15 Proz. P ersichtlich. Unterhalb einer Preßtemperatur von 800° (angewandter Heißpreßdruck 1,25 t/cm²) ist die Zugfestigkeit der Proben noch ziemlich gering. Sie beträgt nur 3—4 kg/mm² bei einer Dichte von etwa 6,25 g/cm³. Zwischen 880 und 975° ist ein starker Anstieg der genannten drei Eigenschaften, vor allen Dingen der Zugfestigkeit, zu beobachten. Bei einer Preßtemperatur von 975° werden an heißgepreßten Gußeisenkörpern immerhin so beachtliche Eigenschaften wie eine Dichte von 7 bis 7,1 g/cm³, eine Brinellhärte von 260—270 und eine Zugfestigkeit von 56—57 kg/mm² erreicht.

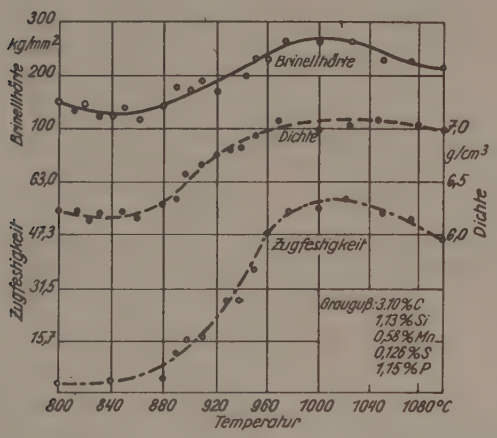


Fig. 8. Einfluß der Preßtemperatur auf die Eigenschaften von heißgepreßtem Graugußpulver (Preßdruck 1,25 t/cm²) (W. D. Jones).

Oberhalb 975° verbessern sich die genannten Eigenschaften nicht mehr.

c) Stahl. Aus der reichen Fülle der Stahllegierungen sind für die Herstellung auf dem Sinterwege bisher fast ausschließlich einfachste Kohlenstoffstähle in Erwägung gezogen worden und zwar aus dem Grunde, weil man vorläufig nur an die Herstellung von einfach geformten, in Massen notwendigen Maschinenteilen denken kann, für die wertvolle Legierungsbestandteile meist nicht tragbar sind. So kommt praktisch — abgesehen von kleinen Gehalten an Mangan und Silizium — nur ein Kohlenstoffzusatz wegen seiner festigkeitssteigernden Wirkung in Frage.

Im Schrifttum ist bisher über die Herstellung und die Eigenschaften von Sinterstahl lediglich aus Amerika eingehender berichtet worden. Erwähnt seien Arbeiten von F. Hardy (23), A. H. Allen (4) und R. P. Koehring (5). Versuchsergebnisse von dem letzten der drei genannten Forscher finden sich in Tabelle X. Sie wurden erzielt durch Heißpressen von vorher 1 Stunde lang bei 1050° gesinterten Proben unter Verwendung von 5 verschiedenen Ausgangspulvern, nämlich

1. Stahlspänen mit niedrigem Kohlenstoff- und hohem Phosphorgehalt (USA-Norm SAE X 1112) nach mechanischer Zerkleinerung.
2. Entkohltem Stahlpulver mit einer Korngröße >0,15 mm.
3. Pulver gemäß 2), vermischt mit 0,6 Proz. Graphit.
4. Aus Walzensinter durch Reduktion gewonnenem Eisenpulver mit einer Korngröße <0,15 mm.
5. Pulver gemäß 4), vermischt mit 0,6 Proz. Graphit.

Die Sinterung bei 1050° wurde bei den kohlenstofffreien bzw. kohlenstoffarmen Proben unter Wasserstoff und bei den kohlenstoffhaltigen in einem geschlossenen, mit Kohle gefüllten Behälter vorgenommen. Unmittelbar im Anschluß an die Sinterung wurden die Sinterkörper in wassergekühlten Formen heiß nachverdichtet und dann nochmals geglüht. Es wird berichtet, daß bei den heißgepreßten kohlenstoffhaltigen Proben eine durchschnittliche Entkohlung um 50 Proz. eintrat. In der Tat werden bei dem von Koehring angewandten Verfahren bei guter Dichte der Sinterkörper ganz beachtliche Festigkeits- und Dehnungswerte erzielt, die denen des geschmolzenen und anschließend vergüteten Werkstoffs gleicher Zusammensetzung nicht viel nachstehen (vgl. insbesondere die Ergebnisse am Ausgangspulver Nr. 3). Überraschend sind allerdings die geringen Festigkeitswerte, die man mit dem Eisenpulver aus Walzensinter erzielt. Ob die mit diesem Pulver erhaltenen, noch ungenügenden Festigkeits- und Dehnungswerte auf die Korngestalt des Pulvers oder aber auf mangelhafte Vorreduktion und Verunreinigungen des Walzensinters zurückzuführen sind, kann leider nicht entschieden werden, weil über beide Punkte keine Angaben gemacht werden.

Vergleicht man die Festigkeitswerte der heißgepreßten Stahlsinterkörper mit denjenigen der geschmolzenen handelsüblichen Stahlsorten St 37 und St 52, so muß man zugeben, daß die Sinterkörper insbesondere bezüglich ihres Dehnungsverhaltens noch ziemlich stark dem geschmolzenen Vergleichswerkstoff unterlegen sind. Es

Tabelle X. Eigenschaften verschiedener heißgepreßter Stahl- bzw. Eisen-Graphit-Sinterkörper (R. P. Koehring).

Ausgangspulver (gemäß Ausführungen im Text)	Dichte g/cm³	Zugfestigkeit kg/mm²	Streckgrenze kg/mm²	Dehnung Proz. (bezogen auf eine Länge von 50,8 mm)	Einschnürung Proz.	Härte (Rockwell-B)
1	7,79	38,2	26,8	11	13	59—74
2	7,82	38,9	26,6	14	13	61—68
3	7,78	51,5	36,1	23	32	64—75
4	7,39	28,1	23,2	3	3	67—82
5	7,39	31,5	26,0	4	5	66—74

steht fest, daß man qualitätsgleiche Stähle auf dem Sinterwege nur dann erzielen kann, wenn man durch intensives Schmieden und Walzen für eine gute Durcharbeitung des Sinterwerkstoffes sorgt. Als Beweis für diese Behauptung können eingehende Untersuchungen von E. Offermann (24) gelten, die sich mit der Herstellung von gesinterten Stählen aus Karbonyleisenpulver befassen. Das für die Herstellung dieser Stähle verwendete kohlenstoffhaltige Karbonyleisenpulver wurde in Anlehnung an ein gleiches Verfahren bei der Herstellung von Karbonylreineisensinterblöcken in Blechformen eingerüttelt und bei etwa 1000—1100° mehrere Stunden lang gesintert. Die dabei erhaltenen Rohblöcke wurden in der Sinterhitze auf Knüppel von 50 mm vierkant ausgeschmiedet. Es gelang so, Karbonylstähle mit verhältnismäßig homogenem Gefüge mit Kohlenstoffgehalten bis etwa 0,9 Proz. zu erhalten.

Unter Rußzusatz hergestellte höher gekohlte Stähle (bis 1,5 Proz. C) wiesen ungleichmäßige Kohlenstoffverteilungen unter Zonenbildung auf. Die Zonenbildung konnte durch Feinstmahlung des Karbonyleisenpulvers mit Ruß, durch geringe Phosphor- und Schwefelzusätze und durch Verwendung von weniger reinen Aufkohlungsmitteln, wie z. B. Graphit- und Kokspulver, verhindert werden. Die auch von F. Duftschmid und E. Houdremont (25) festgestellte Neigung der Karbonylstähle zu anomaler Gefügeausbildung konnte durch geringe Manganzusätze beseitigt werden. Größere Manganmengen führen zu größeren, stark schwankenden Mengen freien Kohlenstoffs und steigern die Anzahl und Größe nichtmetallischer Einschlüsse.

Beim Vergleich der gesinterten Karbonylstähle mit geschmolzenen technischen Stählen kommt man zu dem Schluß, daß sich diese, abgesehen von ihrem geringeren Silizium-, Phosphor- und Schwefelgehalt und ihrer besseren Schweißbarkeit, in den physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum von technisch geschmolzenen Stählen unterscheiden. Zugfestigkeit, Streckgrenze, Härte und Vergütbarkeit sind geringer als bei den vergleichbaren geschmolzenen Werkstoffen. Umgeschmolzene Karbonylstähle haben praktisch dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden handelsüblichen Stahlsorten.

E. Gesinterte Legierungen.

Außer den reinen Metallen wurde auch eine Reihe binärer, ternärer und noch mehr Komponenten enthaltender Legierungen auf dem Sinterwege hergestellt. Die meisten dieser Sinterlegierungen wurden lediglich aus wissenschaftlichen Gründen untersucht, vornehmlich, um die Vorgänge beim Sintern genauer zu erforschen. Als Beispiele seien erwähnt die Systeme Silber—Kupfer, Kupfer—Zink, Eisen—Kupfer, Eisen—Chrom, Eisen—Nickel—Chrom, Eisen—Wolfram, Nickel—Molbydän, Nickel—Niob, Kobalt—Wolfram, Kobalt—Zink usw. Eine Reihe gesinterter Mehrstofflegierungen wie z. B. Silber—Zinn—Quecksilber (Zahnamalgame), Kupfer—Zinn (poröse Bronzen), Eisen—Nickel—Kobalt (Einschmelzlegierungen), Eisen—Nickel—Molybdän, Wolfram—Molybdän (Werkstoffe der Hochvakuumtechnik), Eisen—Nickel—Aluminium, Eisen—Nickel—Kobalt—Aluminium (Dauermagnetwerkstoffe), Eisen—Nickel (magnetisch weiche Werkstoffe), Kupfer—Wolfram, Silber—Wolfram, Kupfer—Nickel—Wolfram, Kupfer—Graphit (Kontaktbaustoffe) und hochprozentige Karbidlegierungen wie Wolframkarbid—Kobalt bzw. Wolframkarbid—Titankarbid—Kobalt (Sinterhartmetalle) haben große technische Bedeutung erlangt (1).

Soweit die aufgezählten Legierungen ohne Bildung einer flüssigen Phase gesintert werden, liegen fast dieselben Verhältnisse vor wie bei Einstoffsystemen. Mit wachsender Dichte verbessern sich die physikalischen und mechanischen Eigenschaften, um nahe der theoretischen Dichte (genügend hohe Sintertemperatur und genügend lange Sinterzeit!) die Eigenschaften des geschmolzenen Werkstoffes im Gußzustand weitgehend zu erreichen. Lassen sich die Legierungen durch Schmieden, Hämmern, Walzen und Ziehen warm oder kalt verformen, so kommt man bei dem so gewonnenen Draht oder Blech praktisch zu den gleichen Eigenschaften, wie sie die nach dem Gießen in gleicher Weise verformten oder gegebenenfalls geglühten Schmelzlegierungen aufweisen.

Findet die Sinterung von Mehrstoffsystemen in Gegenwart flüssiger Phase statt, so erreicht man annähernd die Dichte und damit weitgehend die Eigenschaften des gleichen geschmolzenen Werkstoffs. In Sonderfällen, beispielsweise bei Sinterung der Systeme Wolframkarbid—Kobalt, Wolframkarbid—Titankarbid—Kobalt, Wolfram—Kupfer—Nickel und Eisen—Nickel—Aluminium kommt man aus Gründen der Gefügeausbildung auf dem Sinterwege zu in gewissen Punkten erheblich verbesserten Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Bruchfestigkeit.

Im Hinblick auf die technische Wichtigkeit dieser Tatsache seien zum Schluß die Systeme Wolframkarbid—Kobalt und Eisen—Nickel—Aluminium unter Heranziehung einerseits von geschmolzenen und andererseits von gesinterten Legierungen besprochen. Das System Wolframkarbid—Kobalt bildet bekanntlich die Grundlage der modernen Hartmetalle, das System Eisen—

Nickel—Aluminium enthält wichtige Dauermagnetwerkstoffe.

1. Das System Wolframkarbid—Kobalt. Die Suche nach einem geeigneten Ersatz für Diamanten, die bekanntlich für das Ziehen von Drähten mit feinsten Durchmessern als Ziehsteine eine große Rolle spielen, führte nach der Entdeckung der großen Härte des Wolframkarbids durch Moissan (26) zur Herstellung von geschmolzenem Wolframkarbid, sodann zu geschmolzenen Schwermetallegierungen mit sehr hohem Wolframkarbidanteil und durch die Erfindung von Schröter im Jahre 1923 (27) zu gesinterten Wolframkarbid—Kobalt-Legierungen mit rund 94 Proz. Wolframkarbid und 6 Proz. Kobalt. Der große technische Fortschritt, der durch den Übergang von der Gußlegierung zur Sinterlegierung erzielt wurde, wird deutlich, wenn man die Eigenschaften einiger geschmolzener Wolframkarbidlegierungen denen ähnlicher gesinterter oder heißgepreßter Legierungen gegenüberstellt (Tabelle XI).

Tabelle XI. Eigenschaften von gesinterten und geschmolzenen Wolframkarbid-Kobalt-Legierungen.

Lfd. Nr.	Zusammensetzung und Herstellung des Werkstoffes	Dichte g/cm³	Härte Rockwell-A (60)	Bruchfestigkeit kg/mm²	Gefüge
1	WC + 6 Proz. Co, gesintert	14,8—14,9	90—91	150—170	feinste Poren, feinmuscheliger, samtartiger Bruch
2	WC + 6 Proz. Co, druckgesintert	15—15,1	91—93	150—180	fast porenfrei, wie 1), etwas gröber
3	Wolframkarbid mit 6 Proz. C + 6 Proz. Co, geschmolzen	13,5—14 (porös)	70—88 (stark schwankend)	10—20	grobkristallin, stark graphitisch, lunkerig, gußeisenähnlich
4	Wolframkarbid mit 4,3 Proz. C + 6 Proz. Co, geschmolzen	16,2	91—92	40—50	hell-metallisch, grobkristallin
5	WC mit 6 Proz. C + 0,5 Proz. Co, druckgesintert	15,5—15,6	92—94	50—70	wie 1).
6	Wolframkarbid mit 4 Proz. C + 0,5 Proz. Fe, geschmolzen	17,0—17,2	92—94	30—40	wie 4), etwas feiner im Bruchgefüge

Vergleicht man nun zunächst die unter 1) aufgeführte gesinterte Probe mit der unter 2) genannten druckgesinterten, so stellt man fest, daß man durch das Drucksintern zu dichteren Körpern gelangt, die den gesinterten Proben in der Härte etwas überlegen sind. Bei den druckgesinterten Proben ist das Gefüge fast porenfrei, während in einem normal gesinterten Hartmetall noch mehr oder weniger viele feinste Poren verbleiben. Die Bruchfestigkeit des gesinterten und druckgesinterten Materials ist praktisch gleich.

Ganz erheblich unterwertig ist ein gleich zusammengesetzter Werkstoff, wenn er, statt auf dem Sinterwege, durch Schmelzen hergestellt wird (vgl. Nr. 3). Besonders auffällig ist der Abfall der Bruchfestigkeit. Dieser Befund ist darin begründet, daß es beim Schmelzen von Wolframkarbid noch vor Erreichen der Schmelztemperatur zu einem Zerfall des Wolframmonokarbids in W_2C unter Graphitabscheidung kommt, und daß beim Wiederabkühlen die entsprechende Umsetzung in umgekehrter Richtung so langsam verläuft, daß der Gußkörper praktisch aus dem sehr spröden W_2C bestehen bleibt, eingebettet in eine karbidhaltige Kobaltlegierung, die zudem von starken Graphitadern durchzogen ist. Eine Legierung mit nur 4,3 Proz. Kohlenstoff, 6 Proz. Kobalt, Rest Wolfram zeigt im geschmolzenen Zustand wesentlich bessere Eigenschaften (vgl. Nr. 4) als die unter Nr. 3 erwähnte 6 Proz. Kohlenstoff enthaltende Legierung. Das beruht darauf, daß hier von vornherein das W_2C gebildet wird, und daß daher beim Schmelzen kein Zerfall des Monokarbids und daher keine Bildung von Graphitadern und eine größere Porenbildung eintreten kann.

Unter 5) und 6) sind in Tabelle XI noch zwei Karbidlegierungen mit sehr niedrigem Hilfsmetallgehalt aufgeführt, von denen die eine mit höherem Kohlenstoffgehalt auf dem Wege des Drucksinterns, die andere mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, der praktisch nur zur Bildung von W_2C führen kann, auf dem Schmelzwege hergestellt wurde. Obwohl beide Legierungen in ihrer Härte praktisch übereinstimmen, ist die gesinterte Legierung der geschmolzenen in ihrer Bruchfestigkeit immer noch um rund 100 Proz. überlegen.

2. Das System Eisen—Nickel—Aluminium. Legierungen dieses Systems mit etwa 8—14 Proz. Aluminium und 18—30 Proz. Nickel, gegebenenfalls mit weiteren Gehalten an Kobalt, Titan und Kupfer, bilden die bekannten Dauermagnetwerkstoffe, die bis vor einigen Jahren

Tabelle XII.

Eigenschaften von Sintermagneten im Vergleich zu Gußmagneten gleicher Zusammensetzung.

Eisenlegierung mit	Herstellung	Dichte g/cm³	Bruchfestigkeit kg/mm²	Remanenz B_R	Koerzitivkraft H_C	Energiewert $BH_{max}\ 10^{-6}$	Kurvenfüllbeiwert $\frac{BH_{max}}{B_R \cdot H_C} 100$
13—14 Proz. Al und 27—28 Proz. Ni	gesintert	6,8	100—140	6480	560	1,3	43*)
		6,7		6100	515	1,15	38**)
	gegossen	7,0	30—50	7000	560	1,35	40
		6,9		6500	520	1,25	38
12 Proz. Al, 21 Proz. Ni und 4 Proz. Co	gesintert	6,95	120—140	7700	400	1,25	44
		6,87		7400	350	1,05	41
	gegossen	7,05	30—50	7900	400	1,30	45
		6,95		7600	350	1,10	43

*) Höchstwerte. **) Mittelwerte.

ausschließlich im Formgußverfahren hergestellt wurden, da eine Warmverformung dieser Legierungen nicht möglich ist. Aus Zweckmäßigkeitsgründen ist man in den letzten Jahren bei der Herstellung kleiner Magnetformen dazu übergegangen, Eisen—Nickel—Aluminium-Magnete auf dem Sinterwege zu erzeugen. Es würde in diesem Rahmen zu weit führen, auf die Gründe, die zu dieser Entwicklung geführt haben, einzugehen; es sei daher auf das Spezialschrifttum verwiesen (8). In diesem Zusammenhang soll auch auf Einzelheiten über die Herstellung der Sintermagnete verzichtet werden. Mitgeteilt seien lediglich an Hand der Tabelle XII die mechanischen und die magnetischen Eigenschaften von zwei Sinterlegierungen im Vergleich zu gleich zusammengesetzten Gußlegierungen. Aus Tabelle XII geht hervor, daß die Sintermagnete in ihren magnetischen Eigenschaften weitgehend mit den geschmolzenen Legierungen übereinstimmen, obwohl man auf dem Sinterwege nicht ganz die Dichte der Schmelzlegierungen erreichen kann. Ein großer Vorteil der gesinterten Legierungen ist ihre wesentlich höhere Bruchfestigkeit, die auf das besonders feine Sintergefüge zurückzuführen ist. Während die gegossenen Magnete dieses Systems infolge ihrer ausgesprochenen Grobkörnigkeit weder spanlos noch spanabhebend bearbeitet werden können, lassen sich die Sintermagnete infolge ihrer Feinkörnigkeit in geringem Umfange schmieden und außerdem mit Hartmetallwerkzeugen bei hohen Schnittgeschwindigkeiten und kleinen Vorschüben in gewissem Umfange spanabhebend durch Hobeln, Bohren und Fräsen bearbeiten.

Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß in weiten Kreisen über die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Sinterwerkstoffen völlig falsche Vorstellungen herrschen, insbesondere von solchen Werkstoffen, die sowohl auf dem Schmelz- als auch auf dem Sinterwege erzeugt werden können, wurde versucht, an Hand von schematischen Darstellungen und von Zahlenmaterial die Eigenschaften von Sintermetallen und einigen Sinterlegierungen im Vergleich zu den geschmolzenen Werkstoffen zu erläutern.

Die Eigenschaften von Sinterkörpern sind weitgehend dichtebestimmt. An Hand von schematischen Darstellungen wird daher zunächst der Einfluß des Preßdrucks, der Korngröße, der Sintertemperatur und der Sinterzeit auf die Dichte von Pulverpreßkörpern aufgezeigt. Weitere schematische Darstellungen erläutern sodann, wie sich Zugfestigkeit und Dehnung, Brinellhärte und der spezifische elektrische Widerstand mit zunehmender Dichte der Sinterkörper bei verschiedener Sintertemperatur verändern.

In Tabellen werden weiterhin die physikalischen und mechanischen Eigenschaften zunächst solcher Metalle aufgeführt, die sich in reinster und zugleich bildsamer Form praktisch nur auf dem Sinterwege in größeren Mengen herstellen lassen, wie z. B. Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob, Titan, Zirkon, Thorium, Vanadin, Chrom und Uran. Sodann werden die Eigenschaften solcher Metalle mitgeteilt, die wie Kupfer, Silber, Gold, Platin, Eisen, Nickel und Kobalt praktisch fast ausschließlich auf dem Schmelzwege erzeugt werden, die aber als Sintermetalle aus wissenschaftlichen Gründen eingehend untersucht wurden, und für die sich in gesinterter Form erst neuerdings zum Teil Anwendungsgebiete erschließen.

Zum Schluß werden die Eigenschaften einiger gesinterter Legierungen wie Gußeisen, Stahl,

Eisen—Nickel—Aluminium-Dauermagnete und Wolframkarbid—Kobalt-Hartlegierungen in Vergleich gesetzt zu den entsprechenden geschmolzenen Legierungen.

Schrifttum.

1. R. Kieffer und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe (Berlin 1943).
2. F. Skaupy, Metallkeramik, 3. Auflage (Berlin 1943).
3. W. D. Jones, Principles of Powder Metallurgy (London 1937).
4. A. H. Allen, Iron Age **148**, 29/35 u. 100 (1941).
5. R. P. Koehring, Iron Age **148**, 29/35 und 100 (1941).
6. J. Hinnüber, Stahl u. Eisen **62**, 1083/91 (1942).
7. R. Kieffer und W. Hotop, Stahl u. Eisen **60**, 517/27 (1940).
8. W. Hotop, Stahl u. Eisen **61**, 1105/09 (1941).
9. G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367/74 und 413/22 (1938); vgl. H. Schlecht, Dissertation (Stuttgart 1936).
10. A. E. van Arkel, Reine Metalle (Berlin 1939), 181/220.
11. R. Kieffer und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe (Berlin 1943), 155/185.
12. W. Trzebiatowski, a) Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 75/86; b) **24**, 87/97; c) Abt. A **169**, 91/102 (1934).
13. Vgl. Mc Donald, Chem. and Ind. **9**, 1031/41 (1931).
14. R. Kieffer und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe (Berlin 1943), 185/222.
15. G. Hamprecht und L. Schlecht, Metallwirtsch. **12**, 281/84 (1933).
16. L. Schlecht und G. Trageser, Metallwirtsch. **19**, 66/68 (1940).
17. L. Schlecht und G. Trageser, Chem. Fabrik **12**, 243/44 (1939).
18. R. Kieffer und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe (Berlin 1943), 213/215.
19. O. Hummel, Metallwirtsch. **22**, 206/120 (1943).
20. L. Schlecht, W. Schubardt und F. Duftschmid, Z. Elektrochem. **37**, 485 (1931).
21. F. Duftschmid, L. Schlecht und W. Schubardt, Stahl u. Eisen **52**, 845/49 (1932).
22. W. D. Jones, Foundry Trade J. **59**, 401/02 (1938).
23. C. Hardy, Machinery, London **56**, 659 (1940); vgl. Chem. Zbl. **112**, 3280 (1941).
24. E. K. Offermann, Mitt. Kohle- u. Eisenforschg. **1**, Lieferung 5, 85/120 (1936).
25. F. Duftschmid und E. Houdremont, Stahl u. Eisen **51**, 1613/16 (1931).
26. H. Moissan, Der elektrische Ofen (Berlin 1900).
27. DRP. 420689 (1923), 434527 (1925).

Aus dem Laboratorium für bauwissenschaftliche Technologie der Technischen Hochschule zu Berlin und dem Laboratorium für Elektronenphysik Berlin-Lichterfelde-Ost.

Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop.

Von K. Endell und M. v. Ardenne (Berlin).

(Eingegangen am 1. Juni 1943)

Einleitung.

Vorgänge des Sinterns und Schmelzens von Metallen und Metalloxyden sind seit Jahrzehnten eingehend erforscht worden, besitzen sie doch gleich hohe wissenschaftliche und praktische Bedeutung. Meist wurden dabei indirekte Verfahren zum Teil verwickelter Art angewandt, um diese Vorgänge genau zu erkennen, zu deuten und praktisch zu verwerten. Mit Hilfe des von dem einen von uns (M. v. A.) entwickelten und in dieser Zeitschrift beschriebenen Erhitzungs-Übermikroskops[1]) ist es möglich geworden, die Dynamik des Sinterns und Schmelzens bis 1600° (beim Platinbandobjektträger) bei starker Vergrößerung zu beobachten und mit Hilfe einer Vakuumfilmkamera durch lange Bildreihen oder Filmaufnahmen zu veranschaulichen[2]). Über die bisher erzielten Ergebnisse auf dem Gebiet der Silikathütten- und der Feuerungskunde (Kohlenaschen) soll nachstehende kurze Zusammenfassung berichten.

[1]) M. v. Ardenne, Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop, Kolloid-Z. **97**, 257 (1941).

[2]) M. v. Ardenne, Elektronenmikrokinematographie mit dem Universal-Elektronenmikroskop, Z. Physik **120**, 397 (1943).

Durchführung der Versuche.

In dem bereits beschriebenen Erhitzungs-Übermikroskop wurde die Eichkurve betreffend den Zusammenhang zwischen Objekttemperatur und Heizstromstärke, die für jede Objektträgerpatrone individuell bestimmt werden muß, durch das Schmelzen bekannter Stoffe ermittelt. Zur Eichung für das Temperaturgebiet der in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche dienten folgende Substanzen:

Substanz	Schmelztemperatur °C
Borax . . . . . $Na_2O \cdot 2(B_2O_3)$	740
Lithiummetasilikat . . $Li_2O \cdot SiO_2$	1200
Trikalziumaluminat . . $3CaO \cdot Al_2O_3$	1545

Fig. 1 zeigt das Schmelzen von Lithiummetasilikat. Sowie die Schmelztemperatur erreicht wird, schmilzt das Silikat über den Rand. Ähnlich scharf sind die Schmelzpunkte der andern Eichsubstanzen.

Die untersuchten Stoffe wurden im Anlieferungs- oder feinstgepulvertem Zustand in die Öse des Platinbügels unter dem Mikroskop trocken aufpräpariert. Bei den tonhaltigen Stoffen (auch Kohlenaschen) gelingt dies ohne wei-

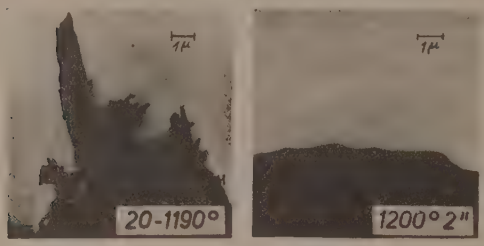


Fig. 1. Das Schmelzen der Eichsubstanz Lithiummetasilikat $Li_2O \cdot SiO_2$ im Erhitzungs-Übermikroskop.

teres. Die unplastischen Stoffe wie Metalloxyde, Schlacken oder Glasgemenge wurden mit etwas Natrium-Amylopektin angeklebt.

Es handelt sich bei den aufgetragenen Substanzen um außerordentlich geringe Mengen. Berücksichtigt man eine mittlere Dichte von 2—4, so entspricht ein Würfel von 0,1 mm Kantenlänge der Gewichtsmenge von 2—4 γ, die meist nur vorkommende Menge eines Würfels von 10 μ Kantenlänge 2—4/1000 γ = 2—4 Milliardelstel Gramm!

Die Erhitzungszeit betrug im allgemeinen von 20—1000° 30—60 Sekunden, die jeweils höheren Temperaturen wurden bei einer Steigerung von 50 zu 50 bzw. 100 zu 100° immer innerhalb weniger Sekunden eingestellt und im allgemeinen 5—10 Sekunden gehalten. Die durchschnittliche Erhitzungsdauer bis zum Schmelzen betrug bei den verschiedenen Proben zwischen 3 und 8 Minuten. Die Platinbügel wurden wiederholt mit den Eichsubstanzen nachgeeicht, die anklebenden Reste früherer Schmelzen durch wiederholtes Glühen, Schmelzen in Borax und Lösen in Säuren gereinigt, bevor eine neue Schmelze begonnen wurde. Unter dem Mikroskop wurde die Reinheit des Platinbügels festgestellt.

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Stoffe in Gewichtsprozenten ist mit den im Erhitzungs-Übermikroskop beobachteten Temperaturen des Schmelzbeginns in Tabelle I zusammengestellt. Bei den außerordentlich geringen Mengen ist es natürlich unmöglich gewesen, die wirklich geschmolzenen Stoffe nachträglich chemisch zu untersuchen. Auch nach der Methode der Elektronenbeugung können die untersuchten Teile nicht ermittelt werden, da im allgemeinen nur Teilchen von 5—100 μ Durchmesser [nach dem neuesten Stand der Feinstrahlbeugung[3])] günstigenfalls von 1 μ ausgeblendet werden können. Man würde also mit der Elektronenbeugung einen Anteil des in die Bohrung eingebrachten Objektes untersuchen, der so groß ist, daß er alle Mineralbestandteile des Objektes enthalten kann. Eine Identifizierung der einzelnen Teile des Objekts, die sich vielleicht beim Sintern verschieden verhalten, ist somit durch die Elektronenbeugung auch nicht möglich. Da die untersuchten Proben stets aus mehreren Stoffen bestanden, war es daher nicht möglich, über die chemische Zusammensetzung der tatsächlich beobachteten Schmelzprodukte eine sichere Aussage zu machen.

Da nur der einhundertmillionste Teil von der Menge, die sich analysieren läßt, d. h. von rund 0,1 g beobachtet wurde, müßte eine Unzahl von Versuchen durchgeführt werden, um zu einem absolut sicheren statistischen Mittelwert zu kommen, was natürlich aus praktischen Gründen unmöglich ist. Wie auch sonst bei der Entwicklung der Naturwissenschaften[4]) mußte auch auf diesem kleinen Teilgebiet der Forschung die Annäherung an molekulare Dimensionen mit dem Verzicht auf genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Stoffe erkauft werden.

Meßergebnisse.

Fig. 2 oben zeigt, wie chemisch reines SiO_2, das überwiegend aus Cristobalit besteht, sich bis 1600° nicht verändert. Ähnlich verhält sich auch der sehr hoch sinternde Magnesit von Radenthein, bei dem erst bei 1600° infolge Schmelzens eines Eutektikums Einsturz beobachtet wird, wobei die einzelnen Teile aber noch scharf bleiben.

Fig. 3 und 4 zeigen das Verhalten einiger Tonmineralien (rein und in natürlicher Mischung mit Quarz). Nakrit, die reinste Form des Kaolinits, zeigt erst oberhalb 1500° geringe Sinterung, bleibt aber auch bei 1600° noch scharf. Der geschlämmte Börtewitzer Kaolin BZ. 80, der neben Kaolinit und Quarz auch noch geringe Beimischungen von Feldspat enthält, die allerdings bei der Röntgenanalyse nicht herauskommen, zeigt deutlich Schmelzbeginn bei 1400° und bei längerer Einwirkung Zusammenschmelzen und schlägt bei 1450° Blasen, was wahrscheinlich mit der Verdampfung von Alkalien zusammenhängt.

Der künstliche deutsche Na-Bentonit stürzt seiner Zusammensetzung entsprechend bereits bei 1150° ein und schmilzt deutlich von 1200° an. Bezüglich weiterer keramischer Stoffe wird auf die einschlägige Literatur verwiesen[5]).

[3]) M. v. Ardenne, E. Schiebold, F. Günther, Feinstrahlelektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop, Z. Physik 119, 352 (1942).

[4]) Vgl. W. Heisenberg, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaften; 2. Vortrag: Zur Geschichte der physikalischen Naturerklärung (Leipzig 1943), 25.

[5]) M. v. Ardenne, K. Endell und H. Lehmann, Das Sintern keramischer Rohstoffe im Er-

Chemische Zusammensetzung (geglüht bzw. berechnet), Mineralaufbau auf Grund „quantitativer" Röntgenfeinstrukturanalyse und beginnende Schmelztemperatur im Erhitzungs-Übermikroskop von keramischen Rohstoffen, Sodaschlacken, Grünglasgemenge und Kohlenaschen.

Abb.	Stoff	Chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozenten									Temperatur des Schmelzbeginns in Grad	Mineralaufbau nach „quantitativer" Röntgenanalyse			
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ges. S		Kaolinit	Glimmerart. Tonmineral Glt	Quarz	verschiedenes
	Keramische Rohstoffe														
2	2 Stunden auf 1400° erhitztes chemisch-reines SiO_2	99,99	—	—	—	—	—	—	—	—	1600	—	—	—	$^2/_3$ Cristobalit $^1/_3$ amorph
	geglühter Sintermagnesit Radenthein	unlöslich 2,7	0,8	4,3	—	5,1	87,1	—	—	Glühverlust 0,1	1600	—	—	—	überwiegend Periklas
	Nakrit (reinster Kaolinit)	infolge zu geringer Menge nicht analysiert									1600	100	—	—	
3	geschlämmter Börtewitzer Kaolin BZ 80	61,4	35,7	0,8	—	0,3	0,3	0,8	0,7	—	1350	85	—	10	
	künstlich. deutscher Na-Bentonit	60,8	20,0	4,3	—	2,1	3,2	1,0	5,0		1150—1200	—	—	0—5	Montmorillonit 95—100
4	Sarospatit, glimmerartiges Tonmineral	54,3	35,2	0	—	0,7	2,1	7,2	0,5	—	1350	—	100	—	
	geschlämmter Seilitzer Kaolin	63,4	29,0	1,7	—	0,2	1,4	4,0	0,3	—	1200	45	45	10	
	Glaukonit: Schlämmstoff $<20\mu$ von Rosenthaler Formsand	51,5	12,0	22,9	—	1,5	3,4	7,2	0,6	—	1280	—	100 Glaukonit	—	
5	Sodaschlacke A	40,0	9,6	Fe:3,5	Mn:3,21	8,3	1,5	—	16,4	2,7	1100	—	—	—	
	Sodaschlacke B	32,2	5,8	Fe:2,6	Mn:5,9	8,7	1,7	—	27,0	3,7	1010	—	—	—	
6	Grünglasgemenge	63,5	8,0	2,5	0,8	12,3	—	12,7		—	a 1550 b 900—1100	—	—	—	
7 und 8	Kohlenaschen: Rohbraunkohle Ilse	2,5	4,9	34,3	—	27,4	7,9	2		$\frac{SO_3}{20,9}$	1200	—	—	—	MgO, $CaSO_4$, α—Fe_2O_3
	Rheinische Steinkohle Diergart-Mewissen	41,2	28,7	18,7	—	2,8	3,7	3,7		0,4	ca. 1200	—	Glt(?)	wenig	α—Fe_2O_3
	Oberschlesische Steinkohle Jaworzno	32,0	23,9	30,2	—	4,7	2,2	1,2		5,7	1100	—	Glt(?)	—	α—Fe_2O_3
	Oberschlesische Steinkohle Brzeszcze	52,1	33,2	5,1	—	2,2	2,2	1,8		2,8	1200—1500	Tonmineral ~70		~30	

SiO_2 chem. rein 99,99%, überwiegend Cristobalit

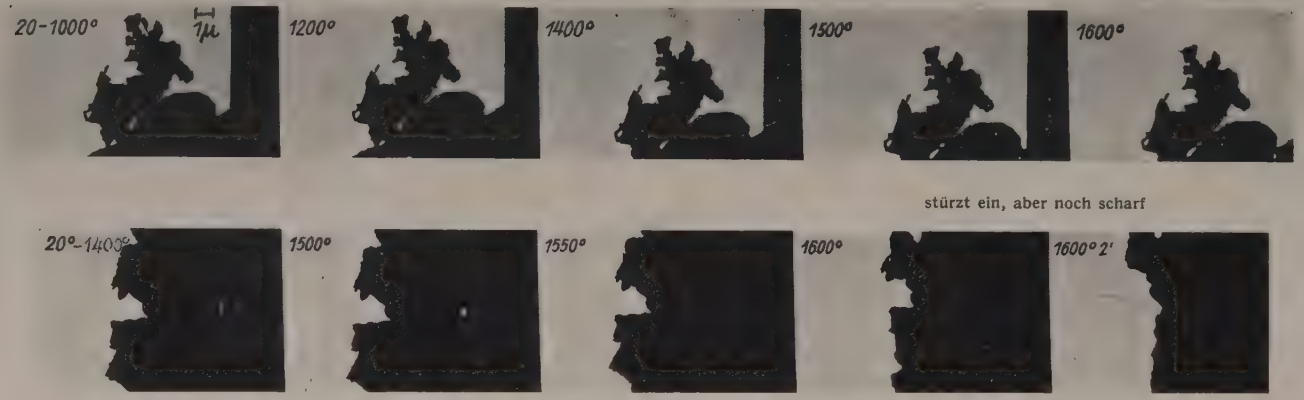


Fig. 2. SiO_2 chem. rein und geglühter Sintermagnesit — Radenthein im Erhitzungs-Übermikroskop.

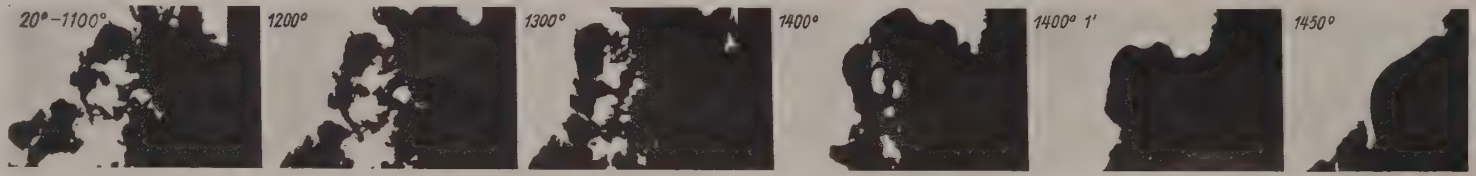
Nakrit, reinster Kaolin

sintert, bleibt aber scharf

Geschlämmter Börtewitzer Kaolin BZ 80

Schmelzbeginn

schlägt Blasen



Künstlicher deutscher Na-Bentonit

stürzt ein

Schmelzbeginn

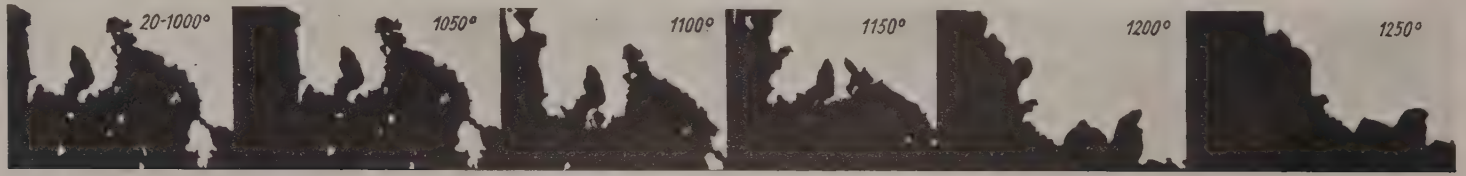
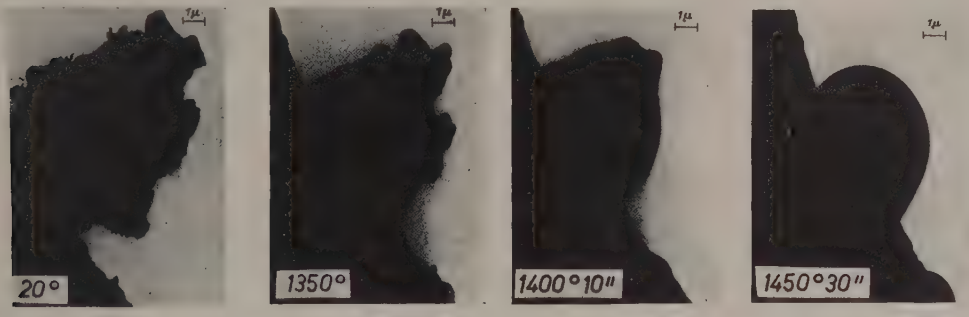


Fig. 3. Das Sintern und Schmelzen von Tonen im Erhitzungs-Übermikroskop.

a) Sarospatit, Glimmerartiges Tonmineral aus Ungarn (Glt)

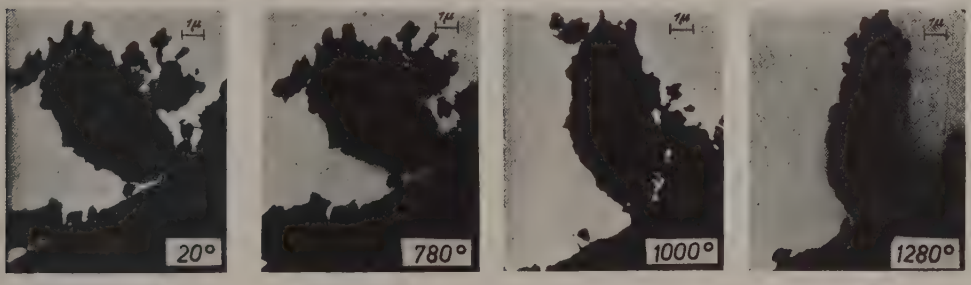


Schmelzbeginn | schmilzt zusammen | rund geschmolzen

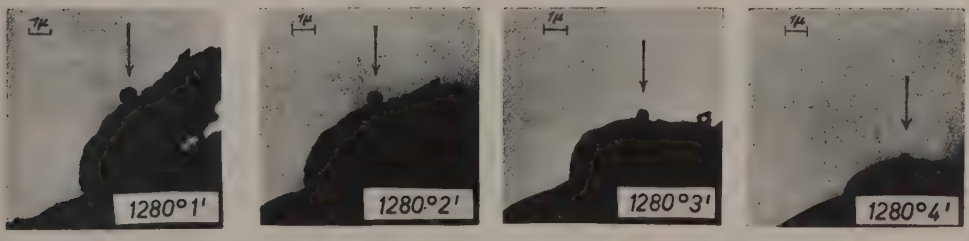
b) Geschlämmter Seilitzer Kaolin, etwa 45 % Glt enthaltend

Schmelzbeginn

c) Schlämmstoff $< 20\,\mu$ von Rosenthaler Formsand, fast nur Glaukonit



Schmelzbeginn



Homogenes Fließen. Die rund $^1/_2\,\mu$ große Kugel dürfte ein nichtschmelzendes Quarzkorn sein

Fig. 4. Das Schmelzen glimmerartiger Tonmineralien im Erhitzungs-Übermikroskop.

Fig. 4 zeigt das Schmelzen der wichtigen Gruppe der glimmerartigen Tonmineralien. a ist der reine Sarospatit, der entsprechend seiner Zusammensetzung bei 1350° anfängt zu schmelzen und infolge seiner hohen durch den erheblichen K_2O-Gehalt bedingten Dickflüssigkeit und großen Oberflächenspannung bei 1450° Kugelform annimmt. b stellt den geschlämmten Seilitzer Kaolin dar, der nach der Röntgenanalyse 45 Proz. glimmerartiges Tonmineral enthält. Hier beginnt das Schmelzen bereits bei 1200°. c betrifft den Schlämmstoff $<20\,\mu$ von Rosenthaler Formsand, der praktisch nur aus Glaukonit besteht. Dieses Material wird ab 1280° zähflüssig und deformiert langsam unter Eigengewicht. Die Zähflüssigkeit entspricht, wie an einer synthetischen Mischung durch Absolutmessung der Viskosität im Kugelziehviskosimeter in Platin bis 1400° bestimmt wurde, etwa der eines Fensterglases. Das Verhalten der Schlämmstoffe im Erhitzungs-Übermikroskop von weiteren Formsanden ist anderen Orts beschrieben[6]). In diesen beiden Veröffentlichungen keramischer Rohstoffe ist versucht worden, das im Erhitzungs-Übermikroskop beobachtete beginnende Schmelzen in Abhängigkeit von der Menge der Flußmittel aufzutragen. Die Sintertemperatur steigt natürlich mit abnehmendem Flußmittelgehalt.

Fig. 5 zeigt zunächst am Beispiel eines reinen Stoffes, Soda, den Dissoziationsbeginn im Vakuum des Erhitzungs-Übermikroskops bei 700° und Schmelzen bei 800°, was mit dem bekannten Schmelzpunkt von 780° gut übereinstimmt. Die beiden untersuchten Sodaschlacken A und B fließen bei 1010—1150° zusammen, und zwar die kalkreichere und sodaärmere A bei 1150°, die sodareichere B entsprechend niedriger bei 1010°.

Die fertigen Glasgemenge mußten vor der Untersuchung zunächst fein gepulvert werden, wiesen aber immer noch verhältnismäßig grobe Körner in fragwürdiger Mischung auf. In Fig. 6a (Grünglasgemenge) sind offensichtlich nur Quarzkörner ins Gesichtsfeld gekommen, die selbst bei 1550° kaum eine Veränderung zeigen, während doch ein Grünglasgemenge von der genannten Zusammensetzung bei 1400° glatt schmilzt. Hier wurde wohl die Bildung sogenannter typischer „Gemengesteinchen" veranschaulicht. Bei den vielen Substanzen, die das Gemenge aufbauen, ist es erklärlich, daß bei einer andern Probe b des gleichen Gemenges Schmelzen von Eutek-

Fig. 5. Schmelzen im Erhitzungs-Übermikroskop von Soda und Sodaschlacken.

hitzungs-Übermikroskop, Ber. Dtsch. keram. Ges. **1943**, H. 3, 73, sowie eine weitere im Druck befindliche Arbeit der gleichen Verfasser im Sprechsaal Keramik, Glas, Email **1943**.

[6]) M. v. Ardenne und K. Endell, Das Sintern von Tonmineralien und von Schlämmstoffen natürlicher Formsande im Erhitzungs-Übermikroskop, Gießerei **1943**, H. 1, 6.

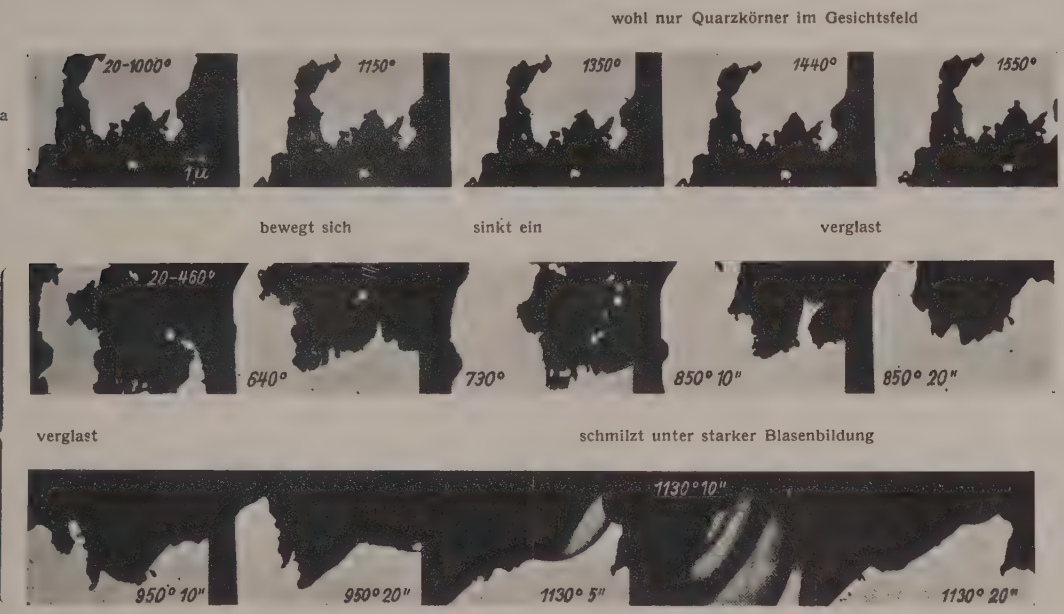


Fig. 6. Schmelzen von Grünglasgemenge im Erhitzungs-Übermikroskop.

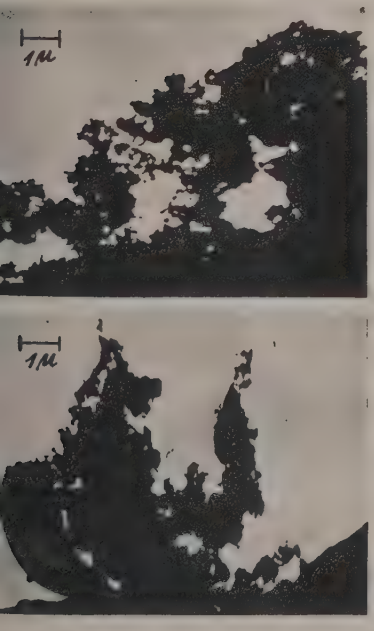


Fig. 7. Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop.

tiken schon bei 640° eintritt und oberhalb 1130° starke Gasblasenentwicklung (wohl von SO_2, vielleicht auch von Alkalien) sichtbar wird. Weitere Beispiele sind an anderer Stelle beschrieben[7]), aus den sich die Notwendigkeit möglichst sorgfältiger Gemengeaufbereitung ergibt.

Auch das Sintern von Zementen ist im Erhitzungs-Übermikroskop veranschaulicht worden[8]).

Als letztes Beispiel seien die Kohlenaschen aufgeführt, die im Elektronenmikroskop sich als außerordentlich fein erweisen (Fig. 7). Dadurch werden alle Arten betriebsstörender Ansinterungen im Kessel- und Feuerungsbau, die meist durch Reaktionen im festen Zustand vorbereitet werden, sowie die schädlichen Wechselwirkungen mit dem feuerfesten Mauerwerk[9]) bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (1100—1300° C) begünstigt. Da die zu einem Konzentrationsausgleich notwendige Zeit etwa dem Quadrat des zu überwindenden Abstandes proportional ist[10]), sind bei so feinen Stoffen wie den Kohlenaschen sehr viel kürzere Zeiten zum Reaktionseintritt erforderlich, als wenn die einzelnen Stoffteilchen erheblich größer wären. Eine

[7]) K. Endell und M. v. Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von Glasgemengen, Soda und Sodaschlacken im Erhitzungs-Übermikroskop, Glastechn. Ber. **21** (1943), im Druck.

[8]) M. v. Ardenne und K. Endell, Das Schmelzen der Klinkermineralien C 3A und C 4AF sowie der Fraktion $< 3\,\mu$ einiger Portlandzementklinker im Erhitzungs-Übermikroskop, Zement **1942**, 313.

[9]) Vgl. dazu besonders R. Fehling, Der Angriff von Kohlenasche auf feuerfeste Steine, Feuerungstechnik **26**, 33 (1938).

[10]) W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion im festen Zustand (Dresden 1937), 196.

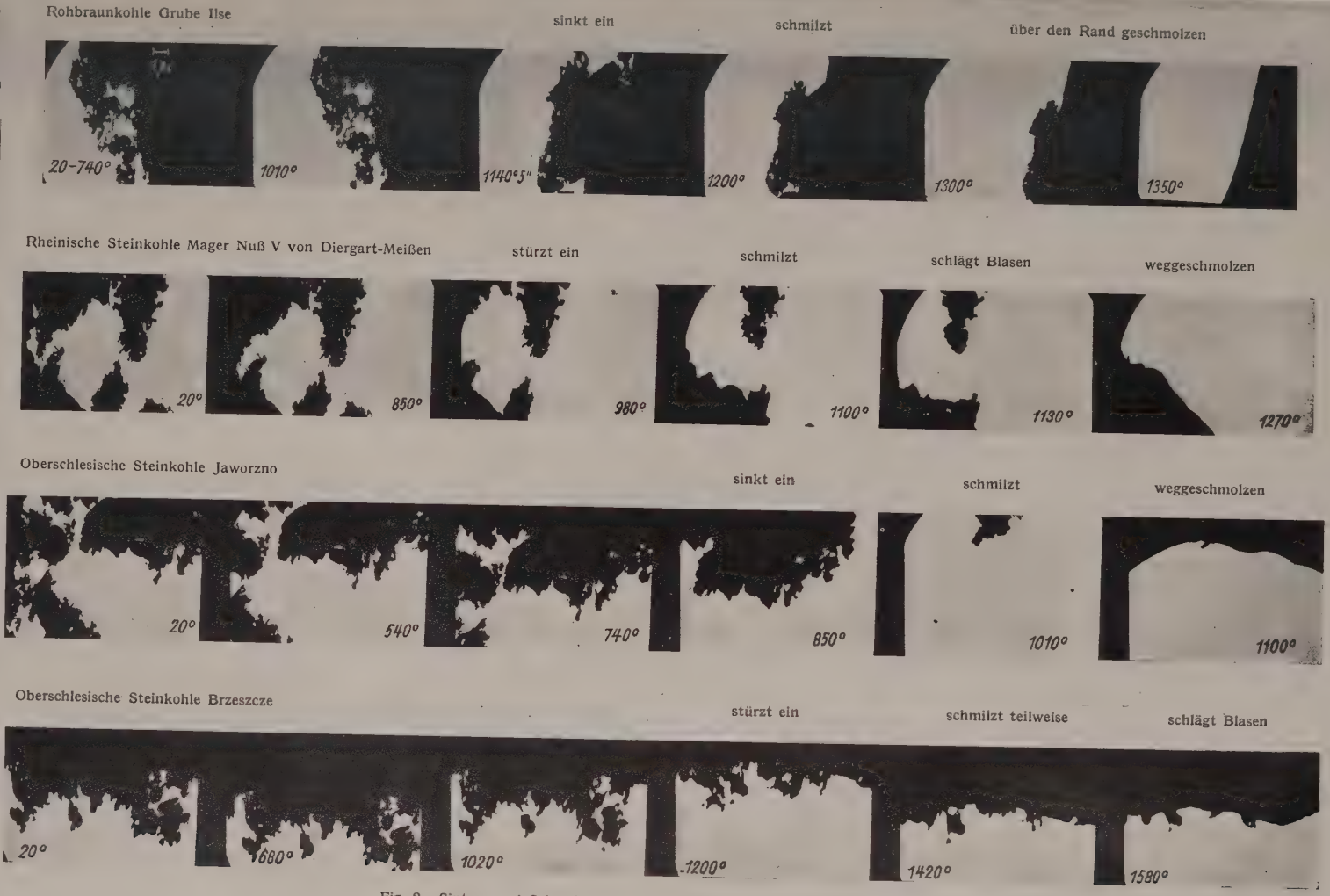


Fig. 8. Sintern und Schmelzen von Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop.

einfache Rechnung ergibt, daß sich die Zeiten bei einem Unterschied der Abstände der reagierenden Stoffe 1 μ: 1000 μ (= 1 mm) wie 1 Sekunde zu rund 12 Tagen verhalten! Nur dadurch erklärt sich die häufig verblüffende Geschwindigkeit der Bildung gefährlicher Ansinterungen oder zerstörenden Schlackenangriffs auf das feuerfeste Mauerwerk in Feuerungen.

Das Verhalten einer Rohbraunkohlenasche und von drei Steinkohlenaschen zeigt Fig. 8. Bei einem Vergleich dieser unmittelbaren Schmelzbeobachtung mit den Knicken in den Druckstauchungskurven der Bunte-Baum-Methode, die praktisch viel zur Beurteilung des Schmelzverhaltens von Kohlenaschen angewandt wird, zeigte sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Eigenarten beider Methoden besonders bei den ersten Sinterstufen und dem Schmelzbeginn gute Übereinstimmung. Die Beobachtung im Erhitzungs-Übermikroskop gestattet aber darüber hinaus noch einen Hinweis auf die Viskosität der schmelzenden Kohlenschlacke, was mittels der Bunte-Baum-Methode nicht möglich ist. Eine angenäherte Voraussage der Temperatur tropfbar flüssigen Schmelzens von Kohlenaschen ist aber gerade heute von erhöhter Bedeutung im Hinblick auf die Schmelzkammerfeuerungen, bei denen die Schlakken etwa wie im Hochofen in flüssigem Zustand entfernt werden[11]).

Weitere Einzelheiten sind andernorts beschrieben[12]).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wird das Sintern und Schmelzen von keramischen Rohstoffen, Sodaschlacken, Glasgemengen und Kohleaschen im Erhitzungs-Übermikroskop in starker Vergrößerung bis 1600° durch Reihenbilder veranschaulicht. Die technische Bedeutung des neuen Untersuchungsverfahrens unter Hinweis auf die besondere Fachliteratur wird angedeutet.

* * *

Für wirksame Unterstützung vorliegender Arbeit dankt der zweitgenannte Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Sämtliche Forscher danken Fräulein J. Förster und Fräulein A. Schlegelmilch für tatkräftige Hilfe bei den Aufnahmen.

[11]) H. Lent, Die Verbrennung von Steinkohlen hohen Aschen- und Wassergehalts, Z. Ver. Dtsch. Ing. **87**, 241 (1943); E. Rammler, Stand und Entwicklungsaussichten der Schmelzkammerfeuerung, Z. Ver. Dtsch. Ing. **87**, 329 (1943).

[12]) K. Endell, A. Zinzen, M. v. Ardenne, Das Sintern und Schmelzen von Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop sowie die Bedeutung der Schlackenviskosität für die Schmelzkammerfeuerung, Feuerungstechnik **1943**, 73.

Aus der Physik der Sintermetallkontakte.

Von R. Holm (Berlin-Siemensstadt). (Eingegangen am 13. Mai 1943)

I. Einheitliches Sintermetall.

Metalle mit sehr hohem Schmelzpunkt wie Wolfram, Molybdän und Tantal eignen sich nicht zum Schmelzen und Gießen. Man stellt darum Kontaktstücke von diesen Metallen aus gesinterten Pulvermassen her, welche meistens gut homogen werden und sich im Kontakt kaum anders benehmen als ein gegossenes Metall. Wolfram wird als Kontaktstoff sehr geschätzt, hauptsächlich weil W-Kontakte verhältnismäßig große Ströme ohne Lichtbogen schalten können, und weil sie wenig zum Verschweißen und Haften neigen. Der Bogen verlangt nämlich mindenstens 1 A, um an einer W-Kathode brennen zu können; an Au, Ag und Cu genügen 0,4 A. Infolge ihres hohen Schmelzpunktes verträgt eine W-Kathode noch im festen Zustand eine so hohe Temperatur des Brennflecks, daß die für den Lichtbogen nötigen Primärelektronen thermisch emittiert werden können. Soweit die Elektroden fest und etwas oxydiert bleiben, verschweißen sie nicht. Das oben gemeinte, an vielen Metallen störende Haften im festen Zustand beruht darauf, daß Metall unter dem Kontaktdruck fließt, wobei Anlaufschichten zerrissen werden und rein metallische Kontaktstellen entstehen. In solchen haftet Metall an Metall. Infolge der großen Härte bildet sich diese Erscheinung an W nicht oder verhältnismäßig wenig aus. Erwähnen wir nun auch, daß W im Lichtbogen wenig verdampft und überhaupt durch kleine sogenannte Stoffwanderung ausgezeichnet ist, so haben wir eine ganze Reihe von in Kontakthinsicht vorteilhaften Eigenschaften des W aufgezählt. Trotzdem ist die Verwendung von W-Kontakten sehr begrenzt, und zwar zufolge der eben erwähnten Oxydhaut, deren Isolierfähigkeit stark störend ist, so daß W-Kontakte nur dann zur Verwendung kommen, wenn die Spannung zum Fritten[1]) der Oberflächenhaut gut ausreicht, wenn z. B. die EMK 110 V ist. Einen zu beachtenden Nachteil bedeutet auch die Schwierigkeit, W zu bearbeiten

[1]) Vgl. R. Holm, „Die technische Physik der elektrischen Kontakte" (Berlin 1941), § 23 und § 27. Fritten bedeutet hier den Aufbau kleiner Metallbrücken durch die Oxydhaut.

und an Unterlagen zu befestigen. — Was jetzt über W gesagt wurde, behält größtenteils seine Gültigkeit auch für Mo.

II. Zusammengesetzte Sintermetalle, sogenannte Sinterlegierungen.

Um die guten Kontakteigenschaften des W oder Mo mit anderen wertvollen Eigenschaften, besonders mit der guten Leitfähigkeit von Cu oder Ag zu verbinden, stellt man ein Gemisch her, das jetzt allgemein als Sinterlegierung bezeichnet wird. Wenn das Sintern des W- oder Mo-Pulvers nicht allzu weit getrieben wird[2]), so bleiben Poren zwischen den Körnern zurück. Das schwammähnliche Gerüst läßt man sich im Vakuum oder in H_2-Atmosphäre mit dünnflüssigem Cu oder Ag voll saugen. Das so entstehende Produkt hat viele für Kontakte wertvolle Eigenschaften. Für Starkstromkontakte ist zu beachten: Dank der Ag- bzw. Cu-Füllung ist die elektrische und thermische Leitfähigkeit gut. Das schwer schmelzbare Gerüst schützt gegen Kleben und auch gegen Verschweißen im Lichtbogen. Es schmilzt nämlich im Bogen nur ungern, da es vom Füllmetall gut gekühlt ist, oxydiert aber etwas auf der Oberfläche; und da es außerdem hart bleibt, hat es selbst keine Neigung, rein metallische Kontaktstellen zu bilden. Das Füllmetall wieder verdampft etwas aus der Oberfläche, so daß die Berührungsstellen weitgehend von dem nichtschweißenden Gerüst geliefert werden. Und wenn das Füllmetall in beträchtlichem Maße flüssig wird, so wird es doch durch das Gerüst zusammengehalten. Somit entstehen keine größeren metallischen Kontaktstellen, auf die es beim Schweißen ankommt, d. h. die Schweißneigung bleibt klein.

Hiermit hängt zusammen, daß der „Abbrand" verhältnismäßig klein bleibt. Es handelt sich ja jetzt um den Starkstrombogen, der meistens, vor allen Dingen bei Cu-Füllung, unter Öl oder Wasser gezogen wird (Schaltströme von Tausenden von Amperen). Hier ist die Metallwanderung von den Elektroden weg wesentlich eine normale thermische Verdampfung infolge der hohen Temperatur in den Ansatzstellen des Bogens. Der gut leitende Füllstoff zusammen mit der eventuell die Kontakte umgebenden Flüssigkeit sorgt für starke Wärmeableitung, die natürlich der Verdampfung entgegenwirkt. Der Bogen erhält seine Elektronen wohl wesentlich vom W-Gerüst geliefert, das wenig verdampft; er hat also seine Ansatzstellen hauptsächlich am W. So wird der Abbrand auf etwa den 4. bis 10. Teil desjenigen an Cu-Kontaktstücken unter gleichen Umständen herabgesetzt. Wenn die atmosphärische Luft durch eine Flüssigkeit (Öl, Wasser) abgesperrt ist, so bleibt die Oxydation mäßig. Mit Ag-Füllung kann jedoch auch bei Luftschaltern eine verhältnismäßig saubere Oberfläche erzielt werden.

In der Schwachstromtechnik (Stromstärken bis hinauf zu wenigen Amperen) kommen die eben erwähnten Vorzüge der Sinterlegierungen weniger zur Geltung. Die Stoffwanderung aus der Kathode des Bogens ist da keine echte Temperaturerscheinung, sondern eine Art Sprengwirkung[3]) des Ionenbombardements. Zwar ist sie bei diesen Legierungen zwei- bis dreimal kleiner als an Cu, immerhin aber größer als an W. Der Gewinn fällt wenig ins Gewicht; ungünstig entscheidend ist die störende Oxydation der Kontaktfläche, zumal man die Kontakte in Luft arbeiten lassen will und der Schwachstrombogen nicht wie der Starkstrombogen seine Ansatzfläche in der Mitte säubert.

Nur in einem Sonderfall der Schwachstrom-Relaistechnik hat sich eine Sinterlegierung mit großem Ag-Gehalt eingebürgert. Es handelt sich um mechanisch stark beanspruchte Kontakte von Stromzerhackern, für welche Ag allein zu weich wäre. Sie arbeiten mit niedriger Spannung, ein paar Volt, und Funkenlöschung, so daß kein Bogen zündet. Die Ag-Füllung sorgt für guten Kontakt, der, da kein Bogen auftritt, nur unbeträchtlich von den Oxyden des W-Gerüstes gestört wird. Dieses Gerüst aber hält den Stoff mechanisch zusammen.

Wegen ihrer Festigkeit verwendet man die Sinterlegierungen auch für die Elektroden beim Punktschweißen an Stahl, wo es mehr auf große Härte der Elektroden als auf allerkleinste Kontaktwiderstände ankommt.

Es gibt auch Sinterstoffe mit einer metallischen Komponente (Cu, Ag), deren andere Komponente ein Halbleiter, z. B. Kohle, ist. Sie gehören eigentlich nicht zu dem hier behandelten Thema, und wir begnügen uns mit einer Erinnerung daran, daß die Kupferkohlebürsten dort auf Schleifringen und Kollektoren benutzt werden, wo ihre niedrigen Kontaktwiderstände (sie reiben die störende Oxydschicht zu einem großen Teil weg) so wertvoll sind, daß man den verhältnismäßig großen Verschleiß in Kauf nehmen kann.

Schließlich ist noch eine wichtige Eigenschaft der Sinterlegierungen zu erwähnen. Man kann die Cu- bzw. Ag-Füllung in eine angegossene Menge fortsetzen lassen, wodurch eine leichte

[2]) Bzw. unter Anwesenheit eines passenden Füllstoffes geschieht.

[3]) Vgl. S. 265 in dem erwähnten Buch von R. Holm.

Befestigung an sonstigen Schalterteilen vermittelt wird[4]).

Das Mischungsverhältnis, die Korngröße und die Struktur der Sinterlegierungen sind von Bedeutung. Es ist z. B. vorteilhaft, daß das W-Gerüst in sich fest zusammenhängt. Darum sintert man nicht direkt die endgültige Mischung aus W- und Cu-Pulver.

Zusammenfassung.

Die mit guter Leitfähigkeit gepaarte Kleinheit des Abbrandes, die Abneigung gegen Kleben und Verschweißen und die Haftfähigkeit an angegossenem Cu bzw. Ag machen die Sinterlegierungen zu wertvollen Kontaktstoffen besonders für Starkstromschalter, die unter Öl oder Wasser arbeiten. Die Verbindung von hoher Stoßfestigkeit mit verhältnismäßig guter Leitung macht gewisse Sintermetalle für mechanisch stark beanspruchte, ohne Lichtbogen wirkende Kontakte geeignet.

Das einheitliche Sintermetall Wolfram hat seine Verwendung in der Schwachstromtechnik vor allen Dingen, weil die Mindeststromstärke des Lichtbogens bei ihm verhältnismäßig hoch liegt, auch wegen seiner Abneigung gegen Kleben und Verschweißen und wegen der Kleinheit seiner Stoffwanderung. Zur Frittung der immer auftretenden Oxydhaut muß allerdings eine ausreichende Spannung zur Verfügung stehen.

[4]) Direktes Löten oder Schweißen an W oder an ein W-Gemisch muß in sauerstofffreier Atmosphäre geschehen.

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. und des Widiabetriebes der Fried. Krupp AG.

Über den Aufbau der Hartmetallegierungen.

Von W. Dawihl und J. Hinnüber (Berlin).

(Eingegangen am 12. Juni 1943)

Die überragende Verschleißfestigkeit der Hartmetallegierungen aus Wolframkarbid mit Zusatz von 6 Proz. eines niedriger schmelzenden Metalles (Kobalt) läßt sich im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückführen. Die Hartmetallegierungen zeigen erstens bei mechanischer Beanspruchung praktisch nur elastische Formänderungen. Selbst bei Druckbeanspruchungen bis 400 kg/mm² (WC + 6 Proz. Co) konnte nach Entlastung keine bleibende Formänderung beobachtet werden. Zweitens ist ihre Verschleißneigung mit anderen metallischen Werkstoffen verhältnismäßig gering. Dabei ergab sich bei den Ermittlungen der Standzeit von spanabhebend arbeitenden Hartmetallwerkzeugen, daß bei Kobaltzusatz bis zu ungefähr 10 Proz. die Standzeit sich nur wenig vermindert, während bei höheren Zusätzen an Kobalt die Standzeit viel schneller abnimmt, als dem zunehmenden Kobaltgehalt entsprechen würde. Gleichlaufend mit diesen Beobachtungen war die Feststellung, daß bei Kobaltzusätzen oberhalb 10 Proz. zu Wolframkarbid bleibende Verformungen bei mechanischer Beanspruchung auftreten[1]).

Gefügemäßig konnten diese Eigenschaften der Hartmetallegierungen durch Auskochversuche an gesinterten Plättchen mit Salzsäure dadurch erklärt werden[2]), daß bei Kobaltgehalten unter etwa 10 Proz. sich ein fest zusammenhängendes Gerüst aus Wolframkarbidkristallen ausbildet, in dessen Hohlräumen sich das Kobalt befindet. Die Eigenschaften dieses Gerüstes bestimmen daher solange die Eigenschaften des gesamten Sinterkörpers, als dieses Gerüst den ganzen Körper gleichmäßig durchzieht. Wie sich aber aus den in Tabelle I zusammengefaßten Auskochversuchen ergeben hat, tritt bei Kobaltgehalten von 20 Proz. ein Zerfall des Sinterkörpers in kleine Stücke ein, ein Zerfall, der bei 10 Proz. Kobaltzusatz sich bereits andeutet.

Es ist also anzunehmen, daß sich unter den üblichen Herstellungsbedingungen bei Kobalt-

Tabelle I. Auskochversuche an gesinterten Hartmetallen aus Wolframkarbid (WC) mit verschiedenem Kobaltgehalt.

Gehalt an Kobalt im Ausgangskörper Proz.	Gesamtauskochzeit in Stunden	Gehalt an Kobalt im ausgekochten Plättchen Proz.	Bemerkungen
1,0	377	0,04	Plättchen äußerlich unverändert
6,0	377	0,04	Plättchen äußerlich unverändert
10,0	117	0,01	An den Plättchen platzen einzelne schalenförmige Stücke ab
20,0	72	0,01	Plättchen zerfallen nach 20 Stunden in kleine schalenförmige Stücke

[1]) W. Dawihl, Z. techn. Physik **21**, 336 (1940).

[2]) W. Dawihl, Stahl u. Eisen **61**, 210 (1941).

gehalten oberhalb etwa 10 Proz. kein völlig zusammenhängendes Wolframkarbidgerüst mehr ausbildet, wodurch sich der Beginn bleibender Verformungen und das starke Absinken der Verschleißfestigkeit erklären lassen. Die Bildung größerer zusammenhängender Komplexe, die von Kobalt völlig umschlossen sind, zeigt sich auch in den viel kürzeren Zeiten, die zum Auskochen des Kobalts erforderlich sind, wenn höhere Kobaltgehalte im Ausgangskörper vorhanden sind.

Um die Anschauung über die Ausbildung eines zusammenhängenden Wolframkarbidgerüstes weiter zu erhärten, wurden Festigkeitsbestimmungen an von Kobalt durch Auskochen befreiten Hartmetallproben durchgeführt. Hierzu wurden Rundstäbe von 70 mm Länge und 6 mm Durchmesser benutzt. An den Bruchstücken der zur Festigkeitsbestimmung verwendeten ausgekochten Stäbe wurde nachträglich der noch vorhandene Kobaltgehalt ermittelt. Die Festigkeitswerte sind das Mittel aus je 5 Einzelwerten (Tabelle II).

Tabelle II.
Festigkeit des Wolframkarbidgerüstes.

Kobaltgehalt vor dem Auskochen Proz.	Biegefestigkeit vor dem Auskochen	(kg/mm²) nach dem Auskochen	Kobaltgehalt nach dem Auskochen Proz.
3,0	126	54	0,04
6,0	165	45	0,04
11,0	182	zerfällt	0,03

Die Festigkeitswerte lassen erkennen, daß auch nach Herauskochen des Kobalts noch eine sehr beträchtliche Festigkeit des Restkörpers zurückbleibt, die größenordnungsgemäß der Festigkeit hilfsmetallfreier gesinterter Wolframkarbide entspricht. Inwieweit die noch vorhandenen Spuren an Kobaltmetall im Wolframkarbidgitter gelöst sind, konnte noch nicht entschieden werden. Aus der Tatsache aber, daß bei einer Mischung von Wolframkarbid mit 6 Proz. Kobalt ein zusammenhängendes Wolframkarbidgerüst durch Auskochversuche bereits bei einer Glühtemperatur von 1000° nachgewiesen werden konnte, einer Temperatur, bei der noch kein Schwund eintritt, ergibt sich, daß das Kobalt wohl im wesentlichen die Rolle einer die Verwachsung der Wolframkarbidkristalle zu einem Gerüst erleichternden Zwischensubstanz spielen dürfte.

Wie sich bereits bei den Auskochversuchen gezeigt hat und wie auch zahlreiche praktische Erfahrungen gelehrt haben, hängt dabei die mehr oder weniger vollständige Bildung des Gerüstes mit wachsendem Kobaltgehalt auch noch mit einer Reihe anderer Umstände, vor allem auch der Korngröße des Wolframkarbides und den Verarbeitungs- und Sinterbedingungen zusammen. Es ist daher ein mit zunehmendem Kobaltgehalt allmählicher Übergang von einem Sinterkörper mit vollständigem Wolframkarbidgerüst bis zur völligen Auflösung des Gerüstes in einer Kobaltgrundmasse zu erwarten. Darauf deuten auch Ausdehnungsmessungen, die an Stäben aus Mischungen von Wolframkarbid mit Kobalt verschiedener Zusammensetzung durchgeführt wurden. Aus der kurvenmäßigen Darstellung in

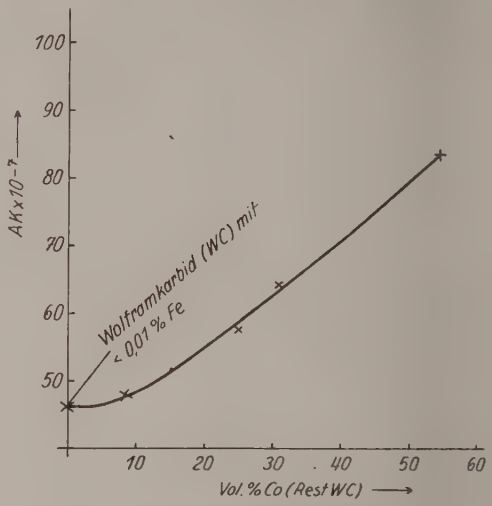


Fig. 1. Ausdehnungsverhalten gesinterter Mischungen von Wolframkarbid und Kobalt.

Fig. 1 ergibt sich, daß im Gebiet von etwa 10 Proz. Kobaltgehalt der Ausdehnungskoeffizient sich nur wenig mit steigendem Kobaltgehalt ändert, das Wolframkarbidgerüst bestimmt also die Ausdehnung im wesentlichen, wenn auch bei dem kleinen Anstieg eine gewisse Druckwirkung also elastische Verspannung des Wolframkarbidgerüstes infolge des größeren Ausdehnungskoeffizienten anzunehmen ist. Oberhalb 10 Proz. Kobalt tritt dann allmählich eine stärkere Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen ein, die Kurve nähert sich langsam der geraden, die bei additiver Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten für die Mischungen gültig wäre. Ein scharfer Knickpunkt, der eine plötzliche Auflösung des Gerüstes bei einer bestimmten Zusammensetzung andeuten würde, ist nicht anzunehmen. Von Wichtigkeit ist noch, daß ein Einfluß der Porosität auf die Größe des Ausdehnungskoeffizienten bei den hier untersuchten Mischungen innerhalb der Meßfehler nicht nachzuweisen war.

Als Beweis dafür, daß die Bedingungen für die Gerüstausbildung sich nicht sprunghaft ändern, kann auch die Tatsache gelten, daß die

Fig. 2. Gefüge von WC + 11 Proz. Co, 120 Stunden bei 1450° getempert, Kobalt mit Salzsäure ausgelaugt (Vergr. 1500 mal).

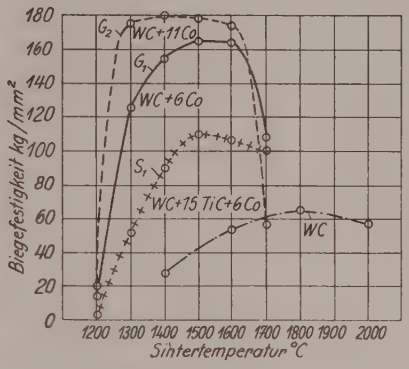


Fig. 3. Biegefestigkeit von WC, G_1, G_2 und S_1 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

„kritische" Zusammensetzung der Legierung für das Unterbleiben der Gerüstausbildung durch die Wahl der Sinterbedingungen geändert werden kann. Die Legierung mit 11 Proz. Co, die bei betriebsmäßiger Sinterdauer von etwa 1 Stunde nach dem Herauslösen des Kobalts zerfällt, zeigt nach einer Sinterdauer von 120 Stunden bei gleicher Auskochbehandlung noch einen Biegefestigkeitswert von 18,6 kg/mm². Zweifellos kommt bei langer Sinterdauer dadurch eine teilweise Gerüstbildung zustande, daß die Wolframkarbidkristalle, die ursprünglich durch Hilfsmetall voneinander getrennt sind, durch Rekristallisation an Größe stark zunehmen, bis daß sich Bindestellen ausbilden, wie diese aus Fig. 2 ersichtlich sind. Bei der Wertung der Festigkeit des ausgekochten Körpers ist zu berücksichtigen, daß Kobalt bei 1400° Sintertemperatur etwa 10 Proz. Wolframkarbid in fester Lösung enthält, so daß durch das Herauslösen des Kobalts ein Porenvolumen sich ausbildet, das mindestens den nachstehenden Betrag ausmacht:

Kobaltgehalt der WC-Legierung	Hohlraumvolumen nach dem Auskochen
3 Proz.	6,1 Proz.
6 Proz.	12 Proz.
11 Proz.	22 Proz.

In Wirklichkeit ist das Hohlraumvolumen infolge der Porosität des unbehandelten Körpers und der nicht vollständigen Gerüstbildung größer als angegeben.

Die Änderung der Biegefestigkeit von reinem Wolframkarbid in Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigt Fig. 3. Im Vergleich hierzu ist die Änderung der Biegefestigkeit der Legierungen Gl mit 6 Proz. Co und G 2 mit 11 Proz. Co aufgetragen. Man erkennt, daß durch die sinterungsfördernde Eigenschaft des Kobalts die Temperatur des Erreichens der optimalen Biegefestigkeit

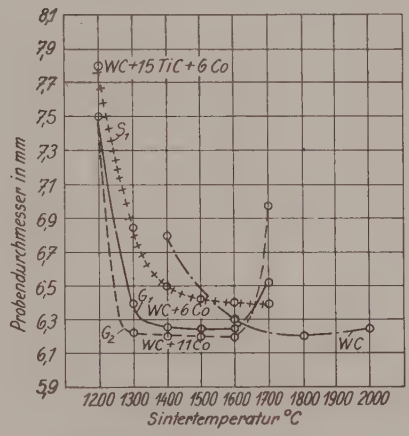


Fig. 4. Probendurchmesser von WC, G_1, G_2 und S_1 in Abhängigknit von der Sintertemperatur.

von etwa 1800° bei hilfsmetallfreiem Wolframkarbid auf etwa 1300° bei G 2 reduziert wird.

Der Abfall der Festigkeit von G 2 oberhalb der Sintertemperatur von 1600° ist darauf zurückzuführen, daß durch erhöhte Diffusions- und Lösungsvorgänge der strukturelle Aufbau der Legierung sich stark ändert und eine Volumenzunahme eintritt, wie das die Kurve der Durchmesseränderungen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur veranschaulicht, Fig. 4. Durch die Zulegierung von Titankarbid zu den Wolframkarbid-Kobalt-Legierungen wird die Temperatur des Erreichens der optimalen Festigkeit zu höheren Werten verschoben, wie das aus dem Beispiel der Legierung S 1 (WC + 15 TiC + 6 Co) hervorgeht. Ferner ist ersichtlich, daß bei den Mehrkarbidsystemen die Temperaturzone guter Versinterung wesentlich enger ist als bei reinen Wolframkarbid-Kobalt-Legierungen.

Bemerkt sei, daß nur diejenigen niedrigerschmelzenden Metalle eine Herabsetzung der Sintertemperatur gegenüber derjenigen der Kar-

bide bewirken, welche zu einer Auflösung befähigt sind, daß dagegen nichtlösungsfähige Metalle wie Kupfer die Versinterung behindern und die Sintertemperatur für die Erreichung der optimalen Festigkeit erhöhen.

Zusammenfassung.

Für die zur Erklärung der hohen Härte und Verschleißfestigkeit von Hartmetallegierungen aufgestellte Anschauung über die Ausbildung eines Wolframkarbidgerüstes als Ursache für die große Starrheit dieser Legierungen wurde durch Bestimmungen der Festigkeit des Karbidgerüstes eine weitere Bestätigung beigebracht. Auch durch die Bestimmung des Ausdehnungsverhaltens und der Festigkeit von Hartmetallegierungen in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt sowie Gefügebestimmungen wurde die Gerüsttheorie weiter unterstützt.

Über die Verwendbarkeit von Walzzunder für metallkeramische Zwecke.

Von Fritz Eisenkolb (Thale, Harz). (Eingegangen am 30. Mai 1943)

Inhaltsübersicht:

Reduktionsmöglichkeiten von Eisenoxyden. Das angewendete Verfahren der Reduktion durch festen Kohlenstoff. Analysen von Holzkohle und von verschiedenen Zunderarten. Der Einfluß von Temperatur, Korngröße und Beimengungen auf die Reduktion. Wirkung einer Nachglühung in Wasserstoff. Mechanische Nachbehandlung des erhaltenen Eisenpulvers. Preßversuche.

Von den für metallkeramische Zwecke verwendeten Eisenpulvern wird ein großer Teil durch Reduktion von Eisenoxyden gewonnen. Im besonderen trifft dies für das im Ausland hergestellte Sintereisen zu[1, 2, 3]). Wenn auch hierfür bisher wohl nur hochwertige Eisenerze verwendet worden sind, so ist doch schon wiederholt der Gedanke aufgegriffen worden, die in Form von Walzzunder und Hammerschlag bei der Verarbeitung des Stahls anfallenden Eisenoxyde, die zur Zeit vorwiegend an Stelle von Erz beim Herdfrischverfahren angewendet werden, auch zur Gewinnung von Eisenpulver heranzuziehen. Diese Art der Eisenoxyde hat den gerade für die metallkeramische Anwendung maßgebenden Vorteil, nur sehr geringe Beimengungen an fremden Bestandteilen zu enthalten, sofern es sich um den bei Verarbeitung unlegierten Stahls anfallenden Zunder und Hammerschlag handelt, und sie läßt sich auch leicht zerkleinern. Der Zunder entspricht also einem besonders hochwertigen Eisenerz. Man hat auch schon vorgeschlagen, Eisenabfälle absichtlich durch Verbrennen oder auf elektrolytischem Wege in Eisenoxyd überzuführen, um so ein zur Herstellung von Eisenschwamm günstiges Ausgangserzeugnis zu erzielen[4]). Die Menge, die an Eisenoxyden auf Hüttenwerken und bei der weiterverarbeitenden Eisenindustrie im Laufe der Verarbeitung entsteht, ist beträchtlich. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß für die Weiterverwendung auf Eisenpulver nur jener Zunder in Betracht kommt, der sich mechanisch vom Walz- oder Schmiedegut entfernen läßt, da das durch Beizen in Säure abzulösende Eisenoxyd, das immerhin auch noch einen größeren Anteil des Zunders ausmacht, ausscheidet, wenn man von den im Beizschlamm enthaltenen Oxyden absieht. Durch die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen sollte nun die Eignung von verschiedenen Zunderarten für metallkeramische Zwecke festgestellt werden.

Die Reduktionsmöglichkeiten von Eisenoxyd zur Gewinnung von Eisenschwamm sind seit langem und in umfangreicher Weise behandelt worden, und es sei hier nur auf die ausführliche Zusammenstellung der darüber bekanntgewordenen Vorschläge in dem Buch von R. Durrer: „Die Metallurgie des Eisens", 2. Auflage (1942), 430—437, verwiesen. Für den Sonderfall der Reduktion von Walzzunder zur Erzielung eines möglichst reinen und gut verpreßbaren Eisenpulvers haben wir die folgenden drei Wege besonders in Betracht gezogen:

1. die Reduktion durch Wasserstoffgas,
2. die Reduktion durch reine C-haltige Gase (CO, CH_4),
3. die Reduktion durch festen Kohlenstoff in möglichst reiner Form.

Was die Reduktion durch Wasserstoffgas anbelangt, so ist dieser Weg in einer russischen Arbeit[5]) beschrieben worden. Es wird dort eine zweimalige Reduktion durch Wasserstoff mitgeteilt,

[1]) F. Skaupy, „Metallkeramik", 3. Auflage (Berlin 1943), 192.

[2]) H. Wiemer, „Pulvermetallurgische Herstellung von Eisenwerkstoffen", Stahl und Eisen, **62**, 800 (1942).

[3]) H. Wiemer, „Die Herstellung von Eisenpulver in Nordamerika und England", Stahl u. Eisen, **63**, 30 (1943).

[4]) DRP. 483998 der Siemens-Plania-Werke A. G. für Kohlefabrikate in Berlin-Lichtenberg, patentiert vom 6. August 1922.

[5]) R. Koprzywa, „Eisenpulver aus Walzzunder", Nowosti Techniki, **9**, 25 (1940).

wobei nach der ersten Reduktion eine Oxydation vorgenommen wird. Als Reduktionstemperatur wird 650—800° angegeben, als Reduktionsdauer für die erste Behandlung 1 bis 2 Stunden, für die zweite 1,5 bis 3 Stunden. Das Enderzeugnis soll durchschnittlich 96 Proz. metallisches Eisen aufweisen bei einem sehr geringen Gehalt an anderen Beimengungen. Mit der Beschleunigung der Reduktion durch Wasserstoff befaßt sich eine Arbeit von K. Sedlatschek[6]) sowie das amerikanische Patent 2217569[7]), welches die Reduktion in Anwesenheit von Halogenverbindungen vorsieht.

Sicherlich bietet die Reduktion mit Wasserstoff große Vorteile. Vor allem erscheint es möglich, die Reduktion praktisch vollständig zu gestalten, ohne daß die Verpreßbarkeit behindernde Bestandteile aufgenommen werden. Bei der praktischen Ausführung allerdings zeigen sich nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten, auf welche M. Wiberg in einer größeren Arbeit[8]) aufmerksam gemacht hat. Wiberg hat festgestellt, daß Wasserstoff wohl anfänglich sehr rasch reduziert, dann aber in seiner Wirkung stark nachläßt, so daß die Reduktion unvollständig bleibt. Er erklärt das dadurch, daß sich zunächst um jedes Eisenoxydteilchen rasch eine Schale aus reinem Eisen bildet, welche zwar den Wasserstoff durchläßt, nicht aber den bei der Reduktion sich bildenden Wasserdampf, so daß der weitere Fortgang der Reduktion bald unterbunden wird, wenn das Verhältnis der Partialdrucke Wasserstoff : Wasserdampf einen bestimmten Wert erreicht hat. Nur an jenen Teilchen kann die Reduktion weitergehen, bei welchen die Schale gesprengt wird, und der Wasserdampf entweichen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden auch einige Proben mit Wasserstoff vorgenommen, über welche noch berichtet wird. Es sei hier gleich vorweggenommen, daß auch wir zu keinem befriedigenden Ergebnis nach diesem Verfahren gelangt sind, so daß diese Reduktionsmöglichkeit dann nicht weiter verfolgt wurde.

Auch die Reduktion durch C-haltige Gase wurde bei unseren Arbeiten nicht eingehender in Betracht gezogen, und zwar aus folgender Überlegung: An sich bestehen hier zwar nicht die bei Wasserstoff durch die Wasserdampfbildung entstehenden Schwierigkeiten, da es nach den Beobachtungen von Wiberg zu keiner Schalenbildung kommt, aber es ist hier mit einer Aufkohlung des gebildeten Eisenkornes zu rechnen, wenn man die Behandlung so lange fortsetzt, daß man die Gewähr hat, das gesamte Oxyd reduziert zu haben. Dazu kommt dann noch die Gefahr, daß durch Zerfall des bei der Aufkohlung gebildeten Zementits C-Abscheidungen auftreten könnten. Diese Begleiterscheinungen mögen wohl bei der Verwendung eines aus Eisenoxyden gewonnenen Eisenschwamms als Einsatzmaterial für das Stahlwerk nicht weiter stören, sie sind aber unerwünscht, wenn es sich um die Gewinnung eines Eisenpulvers handelt, das verpreßt werden soll. Wir haben deswegen bei unseren Versuchen das Hauptgewicht auf die Reduktion durch festen Kohlenstoff gelegt. Hier besteht die Möglichkeit, von vornherein eine gerade für die Reduktion ausreichende Menge des Reduktionsmittels anzuwenden, so daß nur eine verhältnismäßig einfache Nachbehandlung erforderlich ist, um gegebenenfalls noch geringe Reste von Sauerstoff einerseits oder aufgenommenen Kohlenstoffes andererseits daraus zu entfernen und dadurch die Güte des Eisenpulvers noch zu steigern. Bei der schwankenden Zusammensetzung des Walzzunders war es von vornherein klar, daß man bei der Zugabe des Reduktionsmittels sich nicht auf stöchiometrische Verhältnisse verlassen kann, sondern durch praktische Versuche die günstigste Mischung herausfinden muß. Da erfahrungsgemäß der Reinheitsgrad des Sintereisens für seine Eigenschaften eine ausschlaggebende Rolle spielt, so stand es auch fest, daß nur ein Reduktionsmittel, welches einen verschwindend kleinen Anteil an Verunreinigungen besitzt, hier in Betracht kommen kann, wenn man von einer besonderen Aufbereitung des erhaltenen Eisenschwammes Abstand nehmen will, die bei den gestellten Anforderungen sehr schwierig sein würde. Wir fanden nun, daß das im Handel befindliche Holzkohlepulver für den vorliegenden Zweck anwendbar ist. Wie die in Tabelle I angeführte Analyse besagt, sind die Verunreinigungen so gering, daß bei der aufgewendeten Menge durch sie das Eisenpulver nicht nennenswert verschlechtert wird. Die Korngröße liegt unter 0,06 mm.

Das bei unseren Versuchen angewendete Verfahren bestand nun darin, den zerkleinerten Walzzunder mit einer durch Vorversuche ermittelten Menge Holzkohle gut zu mischen und dann in einem abgeschlossenen Raum bei indirekter Beheizung längere Zeit auf der vorgesehenen Reduktionstemperatur zu halten. Das Ende der Reaktion wird am Aufhören der Gasentwicklung erkannt, welche mit Hilfe einer an das Reaktionsgefäß durch ein Gasableitungsrohr

[6]) K. Sedlatschek, „Untersuchungen über die Reduzierbarbeit von Eisenoxyd mit Wasserstoff unter Zusatz kleiner Mengen von Fremdgasen", Z. anorg. allg. Chem. **250**, 23 (1942).

[7]) USA-Patent 2217569 von Walter Stefan (Frankfurt), vom 6. September 1938 mit deutscher Priorität vom 23. September 1937.

[8]) M. Wiberg, „Über die Reduktion von Eisenerzen mit Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan", Jernkontorets Ann. **124**, 179 (1940).

Tabelle I. Analyse der verwendeten Holzkohle, (getrocknet bei 110°)

Aschengehalt in Proz.		Asche-Analyse in Prozenten: a) bezogen auf die Asche b) bezogen auf die trockene Holzkohle							
		S	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Sonstige Bestandteile
1,79	a)	1,81	1,60	4,80	3,30	3,90	12,53	24,76	47,30
	b)	0,033	0,029	0,086	0,059	0,069	0,224	0,444	0,668

angeschlossenen Waschflasche beobachtet wird. Die Brauchbarkeit des anfallenden Eisenschwammes wurde außer durch chemische Untersuchungen durch einen einfachen Preßversuch beurteilt. Bei der chemischen Analyse beschränkten wir uns meistens auf die Bestimmung des Gesamteisens nach der Methode von Zimmermann-Reinhardt und des Kohlenstoffes und des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom. Der Preßversuch wurde auf einem Gerät ausgeführt, das in Fig. 1 dargestellt ist. Es kann in eine übliche Universalprüfmaschine, die für den Druckversuch eingerichtet ist, eingesetzt werden und dient zur Anfertigung von zylindrischen Prüfkörpern mit 1 qcm Grundfläche. Sein grundsätzlicher Aufbau ist ähnlich der von W. Eilender und R. Schwalbe[9]) beschriebenen Preßform für Zerreißstäbe, nur daß bei uns das Auswerfen des Preßlings durch Durchdrücken nach unten erfolgt, nachdem das Einbaustück und der Unterstempel entfernt worden sind. Die Einwaage betrug jeweils genau 6 g. Als Maßstab für die Verpreßbarkeit eines vorliegenden Pulvers betrachteten wir die am Preßling bei einem bestimmten Preßdruck erzielbare Wichte, nachdem uns aus anderen Versuchen her bekannt geworden war, daß bei einer bestimmten Pulverart Festigkeitseigenschaften und Wichte gleichlaufen. Es sei hier noch bemerkt, daß vor jedem Versuch die mit dem Pulver in Berührung kommenden Teile des Werkzeuges leicht eingefettet wurden, um jeweils die gleichen Preßbedingungen zu erreichen. Vergleichsversuche am gefetteten und am ungefetteten Werkzeug hatten ergeben, daß sich das Pulver in letzterem Falle schlechter zusammenpressen ließ. So betrug beispielsweise die Wichte eines Preßlings am ungefetteten Werkzeug nur 4,95 gegenüber 5,15 am gefetteten unter sonst gleichen Prüfbedingungen.

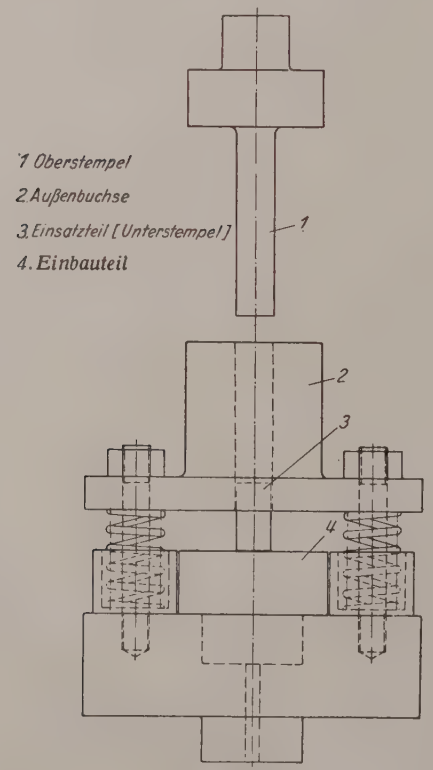


Fig. 1

Weitere Versuche zur Ermittlung der Verpreßbarkeit und der mechanischen Eigenschaften wurden schließlich noch auf einem anderen, ebenfalls nach dem gleichen Prinzip aufgebauten Preßwerkzeug, das in eine betriebsmäßige Presse eingesetzt werden konnte, ausgeführt. Es diente zur Anfertigung von Probekörpern zur Ermittlung der Zerreißfestigkeit.

Vor Besprechung der einzelnen Versuche seien einige Analysen angeführt, wie sie an den zu den Untersuchungen verwendeten Zunderarten erhalten wurden. Die Probenahme wurde hierbei so durchgeführt, daß aus einer größeren im Betrieb angefallenen Zundermenge aus verschiedenen Stellen kleinere Proben herausgenommen wurden, jeweils insgesamt etwa 10—15 kg, die dann nach einer Glühung bei 500—600° zur Beseitigung der Feuchtigkeit und etwa vorhandener organischer Substanzen in einer Trommelmühle trocken vermahlen wurden. Für die Untersuchungen wurde jener Anteil verwendet, der durch ein Sieb von 0,30 mm Maschenweite hindurchging. Das war praktisch fast die Gesamt-

[9]) W. Eilender und R. Schwalbe, „Einfluß von Sinterzeit, -temperatur und Preßdruck auf die Festigkeitseigenschaften von Sintereisen", Arch. Eisenhüttenwes. 13, 267 (1939).

Tabelle II. Chemische Zusammensetzung verschiedener Zunderarten (gemahlen und getrocknet).

Herkunft	Probe Nr.	Analyse in Prozenten C	Mn	Si	P	S	Fe
Blockstraße: Vorwalzgerüst	1	0,02	0,46	0,35	0,012	0,375	76,2
	2	0,05	0,36	1,20	0,020	0,272	72,5
Blockstraße: Fertigwalzgerüst	3	0,01	0,51	0,41	0,016	0,020	74,5
Blockstraße: Polierwalzgerüst	4	0,04	0,55	0,26	0,030	0,080	76,6
Feinblechwalzgerüst	5	0,10	0,30	0,22	Sp.	0,400	75,3
	6	0,11	0,33	0,18	0,013	0,280	74,9
Feinblechwalzwerk A . . .	7	0,37	0,41	0,21	0,004	0,068	74,4
Feinblechwalzwerk B . . .	8	1,05	0,82	0,54	0,030	0,084	70,0
	9	0,46	0,64	0,29	0,018	0,078	74,5
Preßwerk	10	0,03	0,54	0,22	0,003	0,112	74,3

Tabelle III. Siebanalyse von gemahlenem Walzzunder*).

Mahlverfahren	Proz.-Anteile in den Körnungen 0,30 und darüber	0,15—0,29	0,06—0,14	unter 0,06	Klopfvolumen ccm/100 g
30 Minuten trocken gemahlen in der Retschmühle (Reibschale) . . .	3,6	43,8	32,3	20,1	30,0
30 Minuten trocken gemahlen in der Trommelmühle	15,6	45,1	23,8	14,8	29,5
30 Minuten naß gemahlen in der Trommelmühle	1,8	47,4	32,4	18,7	31,2
Schlagringmühle, trocken gemahlen	4,3	37,8	39,1	18,3	27,5

*) Wegen der Ermittlung der Siebanalyse und des Klopfvolumens sei auf die Ausführungen von F. Skaupy in seinem Buche „Metallkeramik", 3. Auflage (Berlin 1943) verwiesen.

menge des in die Mühle eingebrachten Einsatzes. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Es handelt sich hier um Zunderarten, die vorwiegend aus unlegierten C-Stählen stammen. Von den Beimengungen ist, wie die späteren Versuche zeigten, lediglich ein höherer Si-Gehalt besonders störend, aber auch ein höherer S-Gehalt erscheint unerwünscht. Der Si-Gehalt kann zunächst auf einen höheren Anteil im verarbeiteten Stahl zurückgehen. Der auffällig hohe Si-Gehalt des Zunders vom Vorgerüst einer Blockstraße aber hat noch zwei andere Ursachen. Einmal können die Blöcke Schlackenreste vom Stahlwerk und feuerfestes Material von den Wärmöfen mitführen, also Bestandteile, die viel Silizium enthalten, und dann kann der hohe Si-Anteil auch von dem Sand herrühren, welchen man bei den ersten Walzstichen häufig auf das Walzgut aufstreut, damit die Walzen besser anfassen. Schlacke, feuerfestes Material und Sand gelangen dann mit in den abfallenden Zunder, der sich unterhalb des Walzgerüstes ansammelt.

Der weit über den im Stahl vorhandenen Anteil hinausgehende S-Gehalt des Zunders ist auf die Schwefelverbindungen enthaltenden Heizgase zurückzuführen. Mit wenigen Ausnahmen liegt der Eisengehalt um 75 Proz. Wegen der Analysenunterschiede verschiedener Korngrößen innerhalb des gleichen Zunderpulvers sei noch auf die später in anderem Zusammenhange wiedergegebene Tabelle VIb verwiesen, aus welcher hervorgeht, daß im feinsten Pulver die Verunreinigungen in stärkerem Maße vorhanden sind als im gröberen.

Was den Einfluß der Zerkleinerungsverfahren anbelangt, so wurden Versuche in verschiedenen Vorrichtungen unternommen, deren Ergebnis in

Fig. 2.
Walzzunderteilchen (V = 20fach, schräg auffallendes Licht)

der Tabelle III enthalten ist. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Zunder sich sehr leicht zerkleinern läßt auf ein Korn von vorwiegend stückiger Beschaffenheit, so wie es in Fig. 2 in 20facher Vergrößerung gezeigt wird. Mitunter sind auch plättchenförmige Teilchen anzutreffen.

Versuchsergebnisse.

1. Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Reduktionsdauer.

Diese Versuche wurden in einem kleinen elektrisch beheizten Röhrenofen ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde hergestellt durch gründliche Vermischung von 100 g trocken vermahlenem und durch ein Sieb von 0,30 mm Maschenweite durchgesiebten Zunderpulver mit 18 g Holzkohlenstaub. Davon wurden dann für jeden Versuch etwa 12 g in ein Blechschiffchen eingefüllt und in das im Ofen befindliche und auf die Reaktionstemperatur vorgewärmte Rohr eingebracht. Dieses bestand aus hitzebeständigem Stahl und war beiderseits offen. Für den Versuch wurde die eine Seite dann geschlossen, während die andere mit einer Gasableitung versehen wurde, die man an eine Gaswaschflasche anschloß. Bei diesen Untersuchungen beschränkten wir uns deswegen zunächst nur auf kleine Probemengen, weil wir die Gewähr haben wollten, daß die Reaktionstemperatur sehr bald erreicht sein und genügend Wärme von der Ofenheizung nachgeliefert würde, um die endotherm verlaufende Reaktion aufrecht zu erhalten. Als Ende der Reduktion wurde der Zeitpunkt angesehen, nach welchem durch weitere 5 Minuten Haltezeit keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Das Rohr wurde dann völlig abgeschlossen und die Probe im Rohr erkalten gelassen. Sie wurde, da sie lose zusammengebacken war, in einer Porzellanschale auf Pulver zerrieben, mit welchem Preßversuch und Analyse ausgeführt wurde.

Zu der eintretenden Reduktion ist hier nicht viel zu sagen. Sie geht nach der Summengleichung

$$Fe_3O_4 + 4\,C = 4\,CO + 3\,Fe - 160\ kcal$$

vor sich, wenn man dem Zunder die Formel Fe_3O_4 zuschreiben will.

Über den Reduktionsmechanismus sei auf die Ausführungen von R. Durrer in seinem Buch „Erzeugung von Eisen und Stahl", Band 30 der „Technischen Fortschrittsberichte" (Dresden und Leipzig 1936), 17, verwiesen, in welchem auch weitere Literaturangaben dazu angeführt sind.

Die Reduktion erfolgt nur dann genügend rasch, wenn man Temperaturen von mindestens 900° anwendet. Zu Beginn setzt die Gasentwicklung sehr stark ein, um aber bald nachzulassen. Während nun bei den tiefer liegenden Reduktionstemperaturen noch nach längeren Pausen Gasblasen in der Waschflasche auftraten und damit bewiesen, daß die Umsetzung noch nicht völlig zu Ende gekommen ist, war bei höheren Temperaturen das Aufhören der Reaktion ziemlich scharf zu erkennen.

Da der Zunder eine wesentlich geringere Wichte besitzt als das metallische Eisen, so ist der Vorgang mit einer Auflockerung des Gefüges verbunden, und die Teilchen erhalten zum Schluß eine schwammartige Beschaffenheit mit zahlreichen Verästelungen an der Oberfläche, wie es aus der Fig. 3, welche das Zunderpulver nach der

Fig. 3.
Eisenpulverteilchen, durch Reduktion von Walzzunder mit Holzkohle gewonnen (V = 20 fach, schräg auffallendes Licht)

Reduktion durch Holzkohle in 20facher Vergrößerung zeigt, deutlich zu erkennen ist. Gerade diese Kornausbildung erweist sich für die Verpreßbarkeit besonders günstig, denn die Preßteile besitzen bereits im ungesinterten Zustand eine so große Festigkeit, daß selbst verwickelter geformte Teile und solche von größerer Höhe sich ohne Zerbröckeln aus dem Preßwerkzeug entfernen lassen, auch wenn die angewendeten Preßdrucke und die dadurch erzielte Verdichtung noch verhältnismäßig gering waren. Andererseits aber liefert das aus Walzzunder hergestellte Eisenpulver, gleichen Preßdruck vorausgesetzt, Körper größerer Porigkeit, also mit geringerer Dichte als Eisenpulver, die z. B. durch mechanische Zerkleinerungsverfahren gewonnen worden sind.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, die mit dem Zunderpulver Nr. 6 aus Tabelle II ausgeführt wurde, sind in der Tabelle IV zusammengestellt worden. Es folgt daraus, daß erst bei Temperaturen von 950° mit einer praktisch vollkommenen

Tabelle IV. Einfluß der Temperatur auf die Reduzierbarkeit von gemahlenem Walzzunder (Probe Nr. 6 in Tabelle II) durch Holzkohle. (Mischung: 100 g Zunder + 18 g Holzkohle.)

Temperatur	Dauer bis zum Aufhören der Gasentwicklung	Gesamtdauer in Minuten	Analyse in Prozenten			Verpreßbarkeit (Wichte bei 2,5 t/qcm Preßdruck)
			C	S	Fe	
850°	nach 210 Minuten noch nicht völlig abgeschlossen	210	0,21*)	0,206	88,2	4,68
900°	130 Minuten	135	0,20*)	0,230	94,7	4,88
950°	45 Minuten	50	0,19	0,234	98,5	5,07
1000°	25 Minuten	30	0,16	0,252	98,8	5,07

*) Nach Abtrennung der noch verhandenen Holzkohle.

Reduktion in einer annehmbaren Zeit gerechnet werden kann, und daß dabei eine geringe Aufkohlung des Pulvers eingetreten ist. Der S-Gehalt hat etwas gegenüber dem Ausgangszunder abgenommen, wobei allerdings noch zu berücksichtigen ist, daß auch der Eisengehalt entsprechend angestiegen ist, wodurch sich das Verhältnis Schwefel zu Eisen gegenüber dem Zunder noch verbessert.

2. Einfluß einer Nachbehandlung des reduzierten Zunders mit Wasserstoff.

Es war naheliegend, durch eine Nachglühung in Wasserstoff, die entweder unmittelbar an die Reduktion oder zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen konnte, zu versuchen, die Qualität des Eisenpulvers noch weiter zu verbessern. Es bestand einmal die Möglichkeit, die Reduktion dadurch zu vervollständigen, falls der Holzkohlenanteil unzureichend gewesen sein sollte. Weiter konnte aber durch eine Glühung in Wasserstoff auch eine etwa eingetretene Aufkohlung wieder beseitigt werden, wenn zu viel Holzkohle angewendet worden war. Sogar freie Holzkohle läßt sich auf diese Weise entfernen, wenn der Anteil nicht zu hoch liegt. Ein diesbezüglicher Vorversuch, bei welchem zu bereits vorliegendem Eisenpulver absichtlich 1 Proz. Holzkohle zugemischt worden war, ergab, daß durch eine einstündige Wasserstoffglühung bei 950° sämtliche freie Holzkohle weggebracht werden konnte. Dazu kommt aber noch, daß die Wasserstoffglühung auch eine beträchtliche Entschwefelung hervorruft, so daß auch durch die Beseitigung des Schwefels die Güte des Eisenpulvers gehoben werden kann.

Wie sich die Wasserstoffglühung bei verschiedenen Temperaturen am bereits aus Zunder hergestellten Eisenpulver auswirkt, ist aus Tabelle V zu ersehen. Es ist hier absichtlich ein Walzzunderpulver mit sehr hohem S-Gehalt verwendet worden. Die Werte besagen, daß bereits bei 600° die Entkohlung und die Entschwefelung einsetzen und auch die Verpreßbarkeit des Pulvers verbessert wird. Eine stärkere Wirkung allerdings ist erst bei Temperaturen von 800° aufwärts zu erkennen. Die Entkohlung und die Entschwefelung sind fast vollständig durch eine zweistündige Sinterung bei 1050°. Es wurde weiter beobachtet, daß mit zunehmenden Temperaturen das lose in das Glühschiffchen eingeschüttete Pulver immer fester wurde, und bei 950° war es bereits zu einer ziemlich harten Masse zusammengebacken, die sich nur schwierig wieder auf Pulver zerreiben ließ. Das drückt sich

Tabelle V.

Einfluß der Nachbehandlung des durch Holzkohle reduzierten Walzzunders mit Wasserstoff.

Art der Nachbehandlung	Analyse in Prozenten			Verpreßbarkeit (Wichte bei 2,5 t/qcm Preßdruck)
	C	S	Fe	
Ausgangseisenpulver, hergestellt durch Reduktion mit Holzkohle bei 950°	0,12	0,400	97,0	5,07
30 Minuten bei 600° in Wasserstoff	0,09	0,402	97,4	5,11
60 Minuten bei 600° in Wasserstoff	0,09	0,385	97,7	5,24
30 Minuten bei 700° in Wasserstoff	0,10	0,380	97,2	5,23
60 Minuten bei 700° in Wasserstoff	0,08	0,380	98,5	5,38
30 Minuten bei 800° in Wasserstoff	0,08	0,356	98,0	5,38
60 Minuten bei 800° in Wasserstoff	0,07	0,240	98,5	5,37
30 Minuten bei 900° in Wasserstoff	0,09	0,280	98,2	5,33
60 Minuten bei 900° in Wasserstoff	0,07	0,228	98,8	5,45
30 Minuten bei 950° in Wasserstoff	0,07	0,262	97,9	5,23
60 Minuten bei 950° in Wasserstoff	0,07	0,190	98,5	5,28
Aus dem Eisenpulver hergestellter Preßling nach dem Sintern bei 1050°, 2 Stunden Haltezeit, in Wasserstoff	0,03	0,036	99,0	—

einigermaßen auch im Rückgang der Verpreßbarkeit aus. Es muß also festgestellt werden, daß eine zu hohe Glühtemperatur sowie eine längere Haltezeit dabei sich ungünstig auf die Qualität dieses Pulvers auswirken.

Bei weiteren Versuchen wurde die Wasserstoffglühung gleich im Anschluß an die Reduktion vorgenommen, indem nach Aufhören der Gasentwicklung bei Belassen der eingestellten Temperatur einige Zeit durch den Reaktionsraum Wasserstoffgas geleitet wurde. Auch das Erkalten der Probe fand im Wasserstoffstrom statt. Bei den späteren Versuchen, durch welche die Eigenschaften des aus Walzzunder hergestellten Eisenpulvers näher untersucht werden sollten, wurde das gleiche Verfahren angewendet, nur mit größeren Einsatzmengen.

3. Einfluß der Korngröße auf die Reduzierbarkeit des Walzzunders.

Wie bereits früher erwähnt worden ist, hatte das feine Pulver im gemahlenen Walzzunder einen höheren Anteil an Verunreinigungen, und es war nun interessant, die einzelnen Körnungen für sich getrennt der Reduktion zu unterziehen. Die Ergebnisse eines solchen Versuches sind in den Tabellen VIa und VIb zusammengefaßt. Die Siebanalyse der Ausgangsmischung, so wie sie beim trockenen Vermahlen der schwach geglühten Zundersorten auf der Kugelmühle anfällt, war normal, d. h. sie entsprach den in Tabelle III angeführten Werten. Während nun das Gemisch und die Körnung zwischen 0,15 bis 0,29 mm brauchbares Eisenpulver lieferte, war bei der mittleren Körnung die Verpreßbarkeit etwas schlechter, und das feine Pulver schließlich erwies sich bei einer Reaktionsdauer von 60 Minuten, wie sie für alle 4 Proben einheitlich angewendet worden war, als ungenügend verpreßbar. In diesem Falle war der Holzkohlenzusatz zu hoch gewesen, da das Zunderpulver bereits 0,55 Proz. C bei der Analyse ergeben hatte, und das anfallende Eisenpulver war noch holzkohlehaltig.

Tabelle VIa. Einfluß der Korngröße auf die Reduzierbarkeit von Walzzunder (je 100 g Zunderpulver + 18 g Holzkohle; Reaktionstemperatur 950°, Reaktionsdauer 60 Minuten).

Körnung	Analyse in Prozenten			Verpreßbarkeit (Wichte bei 2,5 t/qcm Preßdruck)
	C	S	Fe	
Gemisch	0,08	0,260	98,7	5,07
0,15—0,29 mm	0,14	0,228	99,0	5,12
0,06—0,14 mm	0,07	0,262	98,0	4,93
unter 0,06 mm	1,17*)	0,330	97,3	4,66

*) Noch Holzkohle haltig

Tabelle VIb. Chemische Zusammensetzung der einzelnen Körnungen eines Walzzunderpulvers (Nr. 6 aus Tabelle II).

Körnung	Analyse in Prozenten					
	C	Mn	Si	P	S	Fe
Gemisch	0,11	0,33	0,18	0,013	0,280	74,9
0,15—0,29 mm	0,08	0,33	0,07	0,012	0,210	76,1
0,06—0,14 mm	0,16	0,35	0,12	0,012	0,236	74,8
unter 0,06 mm	0,55	0,33	0,28	0,017	0,360	75,0

4. Einfluß der Verunreinigungen.

Nachdem Kohlenstoff und Schwefel durch eine nachträgliche Glühbehandlung in Wasserstoff weitgehend aus dem Pulver entfernt werden können, von dem Mangan- und dem geringen Phosphorgehalt aber nicht viel befürchtet wurde, blieb noch der Einfluß des Siliziums näher zu untersuchen. Es wurde bereits angeführt, welche Ursachen zu einem höheren Si- bzw. SiO_2-Anteil im Zunder führen können. Bei verschiedenen Vorversuchen war nun festgestellt worden, daß manche Zunderarten sich auch bei sehr langer Wärmebehandlung und bei verschiedenen Kohlezusätzen nicht ausreichend reduzieren lassen. Das war z. B. bei der Zunderprobe Nr. 2 aus Tabelle II der Fall.

Bei der chemischen Untersuchung wurde dann festgestellt, daß sie auffällig viel Silizium enthalten. Wir gingen nun, um nachzuweisen, daß tatsächlich das Silizium die Ursache des ungewöhnlichen Verhaltens ist, so vor, daß einem Holzkohle-Zundergemisch, das sich vorher als geeignet erwiesen hatte, absichtlich verschiedene Mengen SiO_2 in Form von Kieselgur beigemischt wurden, worauf dann der übliche Reduktionsversuch folgte. Über den Ausgang einer derartigen Versuchsreihe unterrichtet die Tabelle VII. Es ist zu ersehen, daß bereits durch eine Zugabe von 0,5 Proz. SiO_2 die Reduzierbarkeit wesentlich erschwert wird, und bei einer Zugabe von 1 Proz. SiO_2 wird sie sogar unmöglich gemacht. Ähnliche Ergebnisse lieferten Mischversuche mit ge-

Tabelle VII.

Einfluß des Si-Gehaltes auf die Reduzierbarkeit von Walzzunder durch Holzkohle bei 950°.

Mischung	Reaktionsdauer in Minuten	Analyse in Prozenten C	S	Fe	Verpreßbarkeit (Wichte) bei 2,5 t/qcm Preßdruck)
Ausgangszunderpulver (Si-Gehalt = 0,17 Proz.) . . .	60	0,14	0,235	98,5	5,07
Walzzunder + 0,5 Proz. SiO_2	60	0,13	0,250	95,6	4,87*)
	120	0,07	0,241	97,5	4,98
Walzzunder + 1 Proz. SiO_2 .	60	0,50	0,278	93,7	4,82*)
	120	0,14	0,240	95,6	4,83*)

*)Noch Holzkohle haltig; Analyse nach Entfernung der Holzkohle.

ringen Beimengungen an Al_2O_3, welches in Form von feinkörniger Tonerde zugegeben wurde.

Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse würde im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zu weit führen. Wir begnügten uns mit der Annahme, daß die auffällige Wirkung geringer Beimengungen von SiO_2 oder Al_2O_3 damit zusammenhängt, daß sich bei der Reduktion auch eine geringe Menge metallisches Silizium oder Aluminium bildet, welche sich an die Oberfläche der Zunderteilchen, wo bereits metallisches Eisen vorliegt, anlagern und die Diffusion des Kohlenstoffs und damit den weiteren Fortgang der Reduktion behindern.

5. Vergleichsversuche mit Wasserstoff.

Des Interesses wegen wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie bisher beschrieben, auch einige Reduktionsversuche im Wasserstoffstrom ohne Holzkohlezusatz vorgenommen. Es wurden also wiederum jeweils 12 g feingemahlener Walzzunder in einem Blechschiffchen im Röhrenofen auf verschiedene Temperaturen erhitzt und darüber Wasserstoff geleitet. Die Reaktionszeiten entsprachen ungefähr den bei den Holzkohlereduktionen angewendeten. Es zeigte sich nun, daß unter diesen Bedingungen in keinem Falle die Reduktion auch nur einigermaßen vollständig verläuft. Dabei war weiter festzustellen, daß ein stärkerer Wasserstoffstrom erforderlich ist, wenn die Reaktion einigermaßen fortschreiten soll. Der dabei anfallende Eisenschwamm war bei den höheren Temperaturen bereits ziemlich hart geworden und ließ sich dann nur noch schwer wieder auf Pulver zerreiben. Die Verpreßbarkeit blieb bei gleichem Reduktionsgrad hinter der des Pulvers, welches durch Kohle reduziert worden war, zurück, wie aus der Tabelle VIII zu entnehmen ist. Hervorzuheben ist darin lediglich noch die eingetretene Entkohlung und Entschwefelung durch die Wirkung des Wasserstoffes.

Tabelle VIII. Reduktion von Walzzunder durch Wasserstoff (Ausgangszunder: Nr. 6 in Tabelle II).

Temperatur	Dauer in Minuten	Analyse in Prozenten C	S	Fe	Verpreßbarkeit (Wichte bei 2,5 t/qcm Preßdruck)
800°	120	0,01	0,160	83,5	4,22
900°	120	0,02	0,125	91,2	4,52
950°	60	0,01	0,106	93,8	4,59
950°	120	0,01	0,106	94,1	4,74

6. Versuche in größerem Maßstabe.

Um größere Pulvermengen zur Verfügung zu haben und damit vergleichende Festigkeits-, Härte- und Porigkeitsmessungen an mit verschiedenen Drucken hergestellten Preßlingen vorzunehmen, wurden auf Grund der bei den kleinen Versuchen erzielten Erfahrungen Versuche mit größeren Probemengen ausgeführt. Es wurde dazu einmal ein größeres Stahlrohr verwendet, das in eine elektrisch beheizte Muffel eingesetzt werden konnte, und in welches das Reaktionsgemisch, in ein Schiffchen eingefüllt, eingebracht wurde, und dann fanden Versuche in einer Glühkiste statt, welche bis 15 kg Reaktionsgemisch aufnehmen konnte und gleichfalls im Muffelofen auf die vorgesehene Temperatur erhitzt wurde. Die Versuchsbedingungen blieben dabei grundsätzlich die gleichen wie vordem beschrieben. Das auffallendste nun bei diesen im vergrößerten Umfang vorgenommenen Reduktionen war, daß der Vorgang viel länger dauerte, als nach den bisherigen Ergebnissen anzunehmen gewesen war, wobei selbstverständlich nur die Zeiten von der Erreichung der gewählten Reaktionstemperatur in Vergleich gesetzt wurden. So dauerte beispielsweise die Reaktion bei einem Einsatz von etwa 1000 g und einer Temperatur von 950° bereits 3 Stunden gegenüber 45 Min. bei der kleinen Probe, und es waren rund 8 Stunden erforderlich, wenn die Probemenge auf 10 kg

gesteigert wurde. Die Temperaturmessung fand dabei allerdings nicht im Gemisch selbst statt, sondern außerhalb. Wir führen diesen Unterschied der Reaktionsdauer auf zwei Ursachen zurück. Die erste erblicken wir darin, daß das Reaktionsgemisch, welches eine sehr lockere Masse darstellt, ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so daß im Inneren noch eine wesentlich niedrigere Temperatur herrschen wird als an der Oberfläche oder gar im Muffelraum, wo sich das Thermoelement befindet. Als zweite Ursache nehmen wir an, daß durch die endotherme Reaktion so viel Wärme verbraucht wird, daß die Wärmezufuhr nicht ausreicht, um bei der schlechten Wärmeleitung eine größere Masse gleichmäßig auf die vorgesehene Temperatur zu bringen. Es müßte also, um tatsächlich das ganze Gemisch gleichmäßig auf Reaktionstemperatur anzuwärmen, die Muffeltemperatur entsprechend höher gehalten werden, damit ein ausreichender Wärmefluß gewährleistet ist. Bei nicht vollständig zu Ende geführten Reduktionsversuchen zeigte es sich, so wie es die oben angeführten Überlegungen ergeben, daß wohl die Außenschichten einwandfrei reduziert waren, dagegen im Innern der Masse noch freie Holzkohle angetroffen wurde. Durch Anwendung dünnerer Schichten konnten in Übereinstimmung mit der gegebenen Erklärungsweise auch kürzere Reaktionszeiten erreicht werden.

Es ist bereits in Tabelle III auch das Klopfvolumen der verschiedenen Zunderpulver angeführt worden, das rund bei 30 ccm/100 g liegt. Durch die Zumischung von Holzkohle steigt das Klopfvolumen auf den doppelten Wert, also auf etwa 60 ccm/100 g. Bei den verschiedenen Versuchen machten wir nun die Wahrnehmung, daß dann ein besonders leichter Eisenschwamm entsteht, wenn die Erhitzung sehr rasch erfolgt. Die Wichte liegt dann um 0,5 g/ccm, und die Masse war in dem Behälter, in welchen sie eingebracht war, beträchtlich gewachsen. Erfolgte dagegen die Erhitzung allmählich, was im besonderen bei größeren Einsätzen der Fall war, so war die Volumenzunahme während der Reduktion nur unwesentlich, und es konnten hier Wichten bis 1,5 g/ccm gemessen werden.

Es wurden auch einzelne Versuche gemacht, Holzkohle und Zunderpulver naß zu vermischen und das Gemisch unmittelbar vor der Reduktion zu trocknen. In diesem Falle entstand ein ziemlich fester Kuchen. Die Reduktion verlief aber unter diesen Voraussetzungen auch nach längeren Reduktionszeiten unvollständig, so daß dieses Verfahren dann nicht weiter angewendet wurde.

7. Versuche mit dem aus Walzzunder hergestellten Eisenpulver.

Der bei 950° mit Holzkohle bis zum Aufhören der Gasentwicklung reduzierte und anschließend durch 30 Min. bei der gleichen Temperatur im Wasserstoffstrom nachbehandelte Eisenschwamm läßt sich leicht auf Eisenpulver zerreiben. Das Klopfvolumen dieses Pulvers liegt meist zwischen 50 bis 65 ccm/100 g, sofern dieses noch keine Nachbehandlung erfahren hat. Das Klopfvolumen ist also wesentlich höher, als es bei den auf mechanischem Wege oder durch Granulieren hergestellten Eisenpulversorten der Fall ist. Für die Herstellung metallkeramischer

Tabelle IXa. Einfluß der mechanischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften des durch Reduktion von Walzzunder gewonnenen Eisenpulvers.

Behandlung	Klopfvolumen ccm/100 g	Siebanalyse in Prozenten		
		mm 0,15 und darüber	mm 0,06—0,14	mm unter 0,06
Anlieferzustand	62	39,4	37,4	22,5
120 Minuten in der Retschmühle, (Reibschale) behandelt. . . .	37	10,5	40,3	43,5
mit 500 kg/qcm vorgepreßt und wieder zerrieben	43	43,2	39,0	17,4

Tabelle IXb. Preßversuche mit 3 t/qcm Preßdruck.

Behandlung	Wichte g/ccm	Zugfestigkeit kg/mm		Brinellhärte 5/125/30		Proz. Ölaufnahme
		ungesintert	gesintert*)	ungesintert	gesintert*)	
Anlieferzustand	5,82	0,28	10,3	37,3	30,8	2,2
120 Minuten in der Retschmühle (Reibschale) behandelt . .	5,72	0,08	10,1	30,0	28,5	2,8
mit 500 kg/qcm vorgepreßt und wieder zerrieben . .	5,75	0,18	10,1	34,6	30,5	2,4

*) Sintern 2 Stunden bei 1050° in Wasserstoff.

Preßkörper bedeutet dies nun einen Nachteil insofern, als man zur Anwendung höherer Formen gezwungen wird, um eine bestimmte Gewichtsmenge Pulver, so wie sie für das betreffende Stück verlangt wird, unterzubringen. Es sind nun bei uns zwei Wege versucht worden, das Klopfvolumen herabzusetzen:

1. Durch Mahlen in einer elektrisch angetriebenen Reibschale („Retschmühle") und
2. durch Vorpressen unter Drucken, die nur einen Bruchteil des beim Formgeben anzuwendenden Preßdruckes ausmachen, und nachfolgendes neuerliches Zerkleinern.

Durch diese Maßnahmen wird bewirkt, daß die zahlreiche Erhebungen und Verästelungen aufweisende Oberfläche der Teilchen nach der Reduktion mehr oder weniger geglättet wird, so daß die Teilchen im Gemisch dann näher aneinander heranrücken können. Dadurch sinkt das Klopfvolumen entsprechend ab. Was die Siebanalyse des nachbehandelten Pulvers anbelangt, so verschiebt sie sich bei den gemahlenen Proben nach dem feinen Anteil, was auf eine Zerstörung von größeren Teilchen zurückzuführen ist, während bei den durch Vorpressen mit nachfolgender Zerkleinerung behandelten Pulvern der Anteil an gröberen Teilchen etwas ansteigt.

Es war nun zu untersuchen, ob durch die Nachbehandlung die Verpreßbarkeit und die nach dem Pressen und Sintern erhaltenen mechanischen Eigenschaften gemindert werden. Die Auswertung eines solchen Versuches ist in Tabelle IX a und b enthalten. Es ist daraus ersichtlich, daß sowohl durch das Mahlen als auch durch das Vorpressen das Klopfvolumen herabgesetzt und auf Werte gebracht wurde, wie sie sonst bei den auf mechanischem Wege gewonnenen Pulvern gleicher Körnung anzutreffen sind. Die mitgeteilten Siebanalysen bestätigen das vordem Gesagte. Wenn man wiederum die Wichte als Maß für die Verpreßbarkeit ansehen will, so ist festzustellen, daß sie durch die mechanische Nachbehandlung etwas abgenommen hat. Das gleiche gilt für die Zugfestigkeit im ungesinterten Zustand, während nach dem Sintern die Festigkeit praktisch gleich der des im Anlieferzustand verpreßten Pulvers ist. Die Ermittlung der Festigkeit im ungesinterten Zustand ist deswegen von Interesse, weil daraus geschlossen werden kann, inwieweit die unregelmäßig geformten Teilchen sich beim Pressen ineinander gegenseitig verankern. Wenn dann durch das Mahlen oder Pressen die Teilchen glatter werden, so muß auch die Zugfestigkeit im ungesinterten Zustand geringer werden. Auch die Brinellhärte ist niedriger geworden, was man sich so erklären kann, daß die runden Körner dem Eindringen der Prüfkugel weniger Widerstand entgegensetzen als die gegenseitig fester aneinander haftenden unregelmäßig geformten. Im übrigen ist auch bei diesen Versuchen die an Sinterkörpern bekannte Eigenheit hervorgetreten, daß durch das Sintern wohl die Zugfestigkeit ansteigt, die Brinellhärte dagegen abfällt. In der Tabelle IXb ist schließlich noch die prozentuale Ölaufnahme eingetragen worden, die durch Tränken der Sinterkörper mit Öl von der Wichte 0,9 g/ccm ermittelt wurde. Sie stellt ein Maß für den zugänglichen Porenraum dar. Die hierbei festgestellten Unterschiede sind zum Teil durch den Unterschied der Wichte zu erklären, zum Teil ist aber auch anzunehmen, daß die Poren bei den aus den geglätteten Körnern hergestellten Sinterkörpern leichter zugänglich sind.

Über das Verhalten der Pulvermischung und ihrer einzelnen Siebanteile bei zwei verschiedenen Preßdrucken orientiert schließlich noch ein Versuch, dessen Ergebnisse in der Tabelle X wieder-

Tabelle X. Verpreßbarkeit und mechanische Eigenschaften von Eisenpulver, das durch Reduktion von Walzzunder mit Holzkohle und anschließender Wasserstoffglühung hergestellt wurde.

Siebanalyse des Pulvers:
Körnung 0,15—0,29 mm 43,7 Proz. | 0,06—0,14 mm 35,6 Proz. | unter 0,06 mm 15,2 Proz.
Klopfvolumen: 43 ccm/100 g.

Körnung	Preßdruck t/qcm	Wichte g/cm³	Zugfestigkeit kg/mm² ungesintert	Zugfestigkeit kg/mm² gesintert*)	Brinellhärte 5/125/30 ungesintert	Brinellhärte 5/125/30 gesintert*)	Proz. Ölaufnahme
Mischung	2,5	5,53	0,11	8,2	30,8	26,5	2,85
	3,5	5,98	0,19	12,8	42,2	31,2	1,65
0,15—0,29	2,5	5,48	0,09	8,5	30,0	25,8	3,05
	3,5	5,92	0,19	10,4	39,8	32,5	2,03
0,06—0,14	2,5	5,44	0,09	7,8	31,3	26,9	2,95
	3,5	5,94	0,19	12,0	40,6	32,5	2,18
unter 0,06	2,5	5,38	0,04	9,0	28,2	27,5	3,20
	3,5	5,87	0,11	11,7	37,3	32,4	2,32

*) Sintern 2 Stunden bei 1050° in Wasserstoff.

gegeben werden. Es ist daraus zu entnehmen, daß die beste Verpreßbarkeit und die höchsten Festigkeitswerte die Mischung lieferte. Das mag damit zusammenhängen, daß in einer Mischung die zwischen den größeren Teilchen verbleibenden Lücken durch kleinere Teilchen ausgefüllt werden, so daß eine bessere Raumausfüllung gegeben ist, die ihrerseits wieder eine Vergrößerung der Berührungsfläche zur Folge hat. Ansonst ist zu diesen Zahlen nichts weiter zu bemerken.

Zusammenfassung.

Durch Reduktion von gemahlenem Walzzunder mit einer durch Vorversuche ermittelten Menge Holzkohle läßt sich ein für metallkeramische Zwecke brauchbares Eisenpulver gewinnen, das sich durch eine Nachglühung in Wasserstoff noch weiter verbessern läßt, da dadurch sowohl der Reduktionsgrad vervollständigt als auch der vorhandene C- und S-Gehalt weitgehend vermindert werden kann. Von den im Walzzunder auftretenden Beimengungen stört hauptsächlich der Si- bzw. SiO_2-Anteil, der eine ausreichende Reduktion nach dem beschriebenen Verfahren praktisch unmöglich macht, wenn er über 0,5 Proz. Si ansteigt. Vergleichsversuche mit Wasserstoff ergaben, daß der Reduktionsgrad bei gleichen Temperaturen und Glühzeiten gegenüber der Reduktion durch Holzkohlepulver wesentlich zurückbleibt, und dann ein Eisenpulver von schlechterer Verpreßbarkeit anfällt. Das durch Reduktion erhaltene Eisenpulver hat eine unregelmäßige, schwammige Kornform und ergibt ein hohes Klopfvolumen, das jedoch durch Mahlen oder Vorpressen mit nachfolgendem Zerreiben vermindert werden kann, ohne daß dadurch die Festigkeit im gesinterten Zustand leiden würde. Die aus dem Walzzundereisenpulver hergestellten Sinterkörper besitzen bei Preßdrucken von 2,5 bis 3,5 t/qcm Zugfestigkeiten von etwa 7 bis 12 kg/qmm bei Wichten von 5,3—6,0 g/ccm. Beim Verpressen von Pulvern mit hohem Klopfvolumen ergeben sich bei den angeführten Preßdrucken Zugfestigkeiten bis 0,30 kg/qmm, die als verhältnismäßig hoch anzusehen und auf ein besonders gutes Aneinanderhaften der unregelmäßig geformten Teilchen zurückzuführen sind.

Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.

Über poröses Glas.

Von Paul H. Prausnitz (Jena). (Eingegangen am 17. April 1943)

Wenn heute von porösem Glase gesprochen wird, so denkt der moderne Chemiker zunächst an die Glassinterplatten oder Glasfritten, welche in die Jenaer Glasfiltergeräte eingeschmolzen sind. Ihr Geburtsjahr ist 1923. Tatsächlich gibt es aber in der Natur bereits poröses Glas, und mit diesem sollte die Betrachtung berechtigterweise beginnen.

Jedermann ist der Bimsstein bekannt. Dieser Bimsstein stammt aus dem Innern der Vulkane und ist dadurch gebildet worden, daß das vulkanische Glas Obsidian durch starke Gas- oder Dampfeinwirkung zu einer mit zahllosen kleinen Blasen versehenen Struktur aufgebläht ist[1]). Das Luftvolumen in einem solchen Bimsstein ist dabei meist so groß, daß er — weil die Blasen nicht allgemein kommunizieren, sondern in sich geschlossen sind — auf Wasser schwimmt, obwohl das spezifische Gewicht des Obsidians etwa 2,4 beträgt. Der Bimsstein ist nach Art seiner Entstehung keine Fritte, sondern eine veränderte Glasschmelze.

Nach ganz neuen Verfahren ist es nun gelungen, die Schaumtextur des Bimssteins künstlich zu erzeugen, das betreffende Produkt heißt Schaumglas („verre-mousse“)[2]). Man erzeugt diesen künstlichen Bimsstein auf aluminothermischem Wege, indem man dem Glassatz kleine Mengen von Aluminiumpulver und Oxyde schwerer Metalle beifügt, so daß große Gasmengen im Innern der Schmelze entwickelt werden, welche eine Unzahl feiner in sich geschlossener Poren ergeben. Man sieht ohne weiteres die Parallele zu dem natürlichen Bimsstein ein. Das Schaumglas hat ein so großes Porenvolumen, daß sein spezifisches Gewicht zwischen 1,3 und 0,75 beträgt. Es wird vorwiegend für Zwecke der Wärmeisolierung technisch verwendet.

In der Glasherstellung selbst spielte die als „Frittprozeß“ bezeichnete Sinterung[3]) vom fernsten Altertum an bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts eine entscheidende Rolle. In

[1]) Calsow in Handwörterbuch Naturwissenschaft, 2. Auflage, Bd. 5 (Jena 1934), 239, 242.

[2]) B. Long, Glastechn. Ber. **15**, 14 (1937); J. Bally, Rev. Aluminium, **14**, 659 (1937); Ref. Kolloid-Z. **84**, 374 (1938).

[3]) Nach den einleitenden Worten des Herausgebers müssen die im folgenden zunächst besprochenen Vorgänge bei den Vorstufen der Glasschmelzung als Sinterung bezeichnet werden. In der ganzen älteren Glasliteratur wird aber vom Fritten des Glassatzes gesprochen, so daß wir im folgenden die historische Bezeichnung „Fritten“ trotz der Sauerwaldschen Nomenklatur beibehalten wollen. — Eine ähnliche Nomenklatur wurde bereits vorgeschlagen von R. Rieke, Tonind.-Ztg. **41**, 831 (1917).

Chaldäa, Ägypten und Phönizien, der Wiege der Glasmacherkunst, ergeben die ältesten Herdgrubenöfen nicht die genügende Hitze, um einen klaren Glasfluß zu ermöglichen. Die Gemengebestandteile wurden zur Reaktion im festen Zustand gebracht, indem die am ehesten schmelzenden Alkalien in die Oberfläche der hochschmelzenden Oxyde eindrangen. Die Fritten, die sich hier zunächst bilden, wurden durch weiteres Erhitzen zu teigförmigen und knetbaren Pasten, je weiter bei steigender Wärme die Glasbildung in ihnen fortschritt. Die Perlen, Ringe und Vasen, die es ursprünglich nur herzustellen galt, wurden im knetbaren Zustand zu Stäben gezogen und um Holzstäbe oder Draht gewickelt, oder aber in Tonformen gepreßt[4]). Die Glaspaste wurde also bei der entsprechend hohen Temperatur eigentlich in ähnlicher Weise plastisch verformt, wie man bei gewöhnlicher Temperatur eine Tonmasse behandeln würde.

Erst als man, etwa 250 Jahre vor der Zeitenwende, mit Holz gefeuerte Hafenöfen ohne Rost zu bauen gelernt hatte, konnten Hitzegrade erzielt werden, die ein Durchschmelzen der vorher gefritteten Glasmasse ermöglichten. Bald darauf dürfte dann auch die Glasmacherpfeife erfunden worden sein und damit die Herstellung von Hohlglas durch Einblasen in Holzformen. Aber das Glasschmelzen selbst ging nach wie vor in zwei Stufen vor sich: zunächst wurde durch knetende Bearbeitung mit der Krücke im „Frittofen", einem Nebenraum des mit Häfen ausgesetzten Schmelzofens, aus den Gemengebestandteilen die „Glasfritte" bereitet, diese wurde dann erst in die Häfen schichtweise eingelegt und niedergeschmolzen. Die Wirkungsweise der Glasschmelzöfen wurde in der Zeit vom 3. Jahrhundert vor bis zum 19. Jahrhundert nach Christi Geburt allmählich immer mehr vervollkommnet, aber erst seit der Erfindung der Regenerativöfen für Gasbeheizung durch Siemens (1861) war der Weg bereitet, der den Frittvorgang allmählich überflüssig machte und ausschaltete, weil die Temperaturen im Schmelzofen so hoch gehalten wurden, daß man das Niederschmelzen des Gemenges in einem einzigen Arbeitsgang auszuführen lernte.

Aus älteren Handbüchern der Glasfabrikation seien zur Erläuterung des Sachverhaltes zwei Auszüge wörtlich mitgeteilt.

H. Leng (1851) [5]) schreibt:

„Der Glassatz wird hierauf, wenigstens an vielen Orten, noch einer eigenen chemischen Vorbereitung unterworfen, nämlich dem Fritten, indem man ihn in dem Frittofen bis zum anfangenden Schmelzen durchglüht. Da das Fritten Brennmaterial und Zeit, auch Arbeit kostet, so hat man es in mehreren Hütten aufgegeben und versichert, daß es bei einer geschickten Leitung des Schmelzens entbehrlich sei. Indessen läßt sich wohl nicht leugnen, daß man durch diesen Vorbereitungsprozeß eine gleichförmigere Masse und ein durchsichtigeres, reineres Glas erhält, und da sich die Frittöfen gut mit den Schmelzöfen verbinden lassen, so ist der Aufwand an Brennmaterial wohl nicht bedeutend. Durch das Fritten wird der Glassatz völlig ausgetrocknet und gelangt rotglühend in die Häfen, die, wenn er kalt eingetragen wird, leicht springen; es verbrennen manche in den Materialien enthaltene brennbare Substanzen, es wird ein Teil der Kohlensäure verjagt, wodurch die Gasentbindung in dem schmelzenden Gemenge vermindert wird; die ungleichartigen Substanzen, namentlich der Sand und die Flußmittel, werden in eine nähere Berührung miteinander gebracht und durch die Wärme zu einer innigeren chemischen Verbindung vorbereitet. Trägt man nämlich die Pottasche und den Sand ungefrittet in den Hafen ein, so wird die Pottasche zuerst schmelzen, die schwere Kieselerde aber, ohne sich gehörig mit jener zu verbinden, wird nach unten sinken, die Masse wird nicht nur ungleich werden, sondern es wird auch ein Teil des Kalis verflüchtigt, wodurch die Häfen und der Ofen leiden. Endlich wird der Gang der Arbeit durch das Fritten beschleunigt, weil die rotglühenden Materialien schneller schmelzen und sich früher läutern, als die kalt eingetragenen.

Was nun die Operation des Frittens betrifft, so trägt man die gepulverten, wohl gemengten Materialien (auch Braunstein, Bleioxyd, Schmalte) in den Frittofen ein, breitet sie auf der Fläche desselben gleichmäßig aus und arbeitet sie oft mit der Krücke durcheinander, damit die Masse nicht zusammenbacke und immer neue Oberflächen der Einwirkung der Flamme dargeboten werden. Anfangs darf die Hitze nur gering sein, um die in den Ingredienzien etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu vertreiben; dann erhöht man sie allmählig bis zur beginnenden Schmelzung, rührt aber nun die Masse um so öfter um, damit sie immer pulverförmig bleibe. Zuletzt muß sie fast ununterbrochen durcheinander gearbeitet werden, damit sie nicht zu Stücken zusammenbacke, durch welche der Hafen leicht beschädigt werden könnte. Für die zu Flaschenglas bestimmten Materialien dauert das Fritten gewöhnlich ebensolange, als das Schmelzen und Ausarbeiten."

In einer späteren Auflage des gleichen Handbuches meint E. Tscheuschner[6]):

„Über die Zweckmäßigkeit des Frittens sind die Ansichten geteilt; während manche Praktiker behaupten, daß diese Operation gar keine Vorteile gewähre und selbst nachteilig werden könne, wenn sie bei einer zu hohen Temperatur ausgeführt worden sei, weil eine zu stark erhitzte Fritte kein klares Glas liefere, halten andere, namentlich mit Rücksicht auf Brennmaterial- und Zeitersparnis, das Fritten für äußerst vorteilhaft; selbst auf die Verflüchtigung von Alkali, die dadurch beschränkt wird, ist es nicht ohne Einfluß. Es ist auch in der Tat nicht nur sehr denkbar, sondern, vom chemischen Standpunkte aus, sehr erklärlich, daß durch ein vorausgegangenes Fritten, welches eben bei einer nicht so hohen Temperatur vor-

[4]) A. Kisa, Das Glas im Altertum, Bd. 1 (Leipzig 1908), 9.

[5]) H. Leng, Vollständiges Handbuch der Glasfabrikation, 2. Auflage (Weimar 1851), 251f. — Vgl. ferner beispielsweise: E. O. Schmidt, Das Ganze der Glasfabrikation (Quedlinburg und Leipzig 1846), 15f. — N. Graeger, Handbuch der Glasfabrikation, 4. Auflage, Bd. 1, 204; Bd. 2, 8 (Weimar 1868).

genommen wird, daß das Glas zum völligen Schmelzen käme, der chemische Prozeß der Glasbildung eingeleitet worden ist, und daher die Masse, wenn sie in den weißglühenden Ofen gebracht wird, schneller schmilzt, d. h. die Verbindung der Alkalien mit der Kieselsäure früher erfolgt, also erstere auch weniger Zeit und Gelegenheit haben sich zu verflüchtigen. Stein führt mehrere bestimmte Fälle auf, in denen durch das Fritten eine wesentliche Ersparnis an Brennmaterial erzielt worden war. So betrug bei der nicht gefritteten Masse der Verbrauch an Kohle 4 kg auf 1 kg Glas; da wo man denselben Satz gefrittet hatte, auf dieselbe Menge Glas nur 2,6 kg.

Der, wie bereits erwähnt, gegen das Fritten erhobene Einwand, daß dasselbe das Blankwerden des Glases erschwere, erscheint allerdings nicht unbegründet; denn soll dasselbe sich nicht nur auf ein Austrocknen des Gemenges beschränken, sondern vielmehr in der angedeuteten Weise die Glasbildung, d. h. die Verbindung der Kieselsäure mit dem kohlensauren Kalke resp. den kohlensauren und schwefelsauren Alkalien wirklich einleiten, so wird während desselben auch schon ein mehr oder weniger beträchtlicher Anteil der im Gemenge enthaltenen Kohlensäure und der aus der Wechselwirkung von Schwefelsäure und Kohle sich bildenden schwefligen Säure und des Kohlenoxydgases entweichen, beim späteren Einschmelzen arbeitet das Glas infolgedessen zu wenig und es resultiert schließlich ein mit Blasen oder Gipsen reichlich durchsetztes, rampiges Produkt.

In England ist das Fritten noch ziemlich allgemein im Gebrauch, während man es in Frankreich nur noch in den Champagnerflaschenfabriken von Rive-de-Gier beibehalten und in Deutschland wohl ziemlich allgemein aufgegeben hat."

In der 1. Auflage des bekannten Lehrbuches von R. Dralle[7]) wird über die Reaktionen gesprochen, die sich im Glasgemenge beim Erhitzen auswirken. Das Niederschmelzen des Gemenges hat mit dem späteren Schmelzen des klaren Glases nichts zu tun, auch wenn der ganze Schmelzprozeß in einem Arbeitsgang erfolgt. Aus dem Gemisch der Gemengebestandteile bildet sich zunächst ein Eutektikum, das bei niedrigerer Temperatur zu erweichen beginnt als die niedrigst schmelzende Komponente.

„Es ist für die Bildung eines eutektischen Gemisches nicht nötig, daß die Körper schon durchgeschmolzen sind. Die Körper reagieren schon unter ihrem Schmelzpunkt so sehr, daß bei genügender Zeitdauer das Eutektikum sich einstellt und schmilzt. Man sieht daraus, daß schon bei sehr niederer Temperatur (600 bis 800° C) das Schmelzen des Gemenges einsetzen kann, ‚Sinterung' — ‚Frittung' stattfindet, um so mehr dann, wenn Komponenten des Gemenges an sich niedrig schmelzen. Der gleiche Vorgang findet beim Dichtbrennen von Tonen und keramischen Massen sowie beim Niedergehen der Segerkegel statt."

Auf einem anderen Gebiete der Herstellung von Kunstgegenständen aus Glas hat das Fritten der Gemengebestandteile von ältester Zeit bis heute seine Bedeutung unverändert beibehalten, nämlich bei der Herstellung von Emaillen in der Schmelzmalerei[8]). Es handelt sich hier um die Kunst, gefärbte Glassätze auf einer Grundlage von Metall aufzuschmelzen. Die Formen, welche die verschiedenen Farbglassätze gegeneinander abgrenzen, sind entweder in das Metallstück eingraviert oder durch Auflöten von schmalen Blechstreifen oder Drähten gefertigt. Die betreffenden Techniken bezeichnet man als Grubenschmelz („Email champlevé") bzw. als Zellenschmelz („Email cloisonné"). Die Kunst dieser Schmelzmalereien ist vom Altertum bis in die neuere Zeit und von Japan bis Europa gepflegt worden. Gerade bei den alten asiatischen Cloisonné-Werken wird man finden, daß es sich nicht um glasglänzende und klar durchgeschmolzene Glasflüsse handelt, sondern um opake, schwach poröse und meist matt schimmernde Farbglasmassen, die schon in ihrer Struktur sich so verhalten wie eine Fritte, die man nachträglich leicht verglast hat, so daß die oberen Poren geschlossen sind.

Die Bekanntschaft mit dem Frittvorgang des Glassatzes war der erste Anlaß zur Erfindung der porösen Glasfilterplatten aus gesintertem Glase. Der Sinterungsprozeß selbst ist aber in diesem Falle ein völlig anderer als der Frittvorgang im Glasgemenge, handelt es sich doch um ein Verbacken der Kanten von Glasgrieß oder -pulver aus ursprünglich klar geschmolzenem fertigen Glas[9]).

Vergleicht man das Bild des Ausgangsproduktes, Glasgrieß (Fig. 1 und 3), mit dem der fertigen Filterplattenoberfläche (Fig. 2 und 4), so erkennt man, wie alle scharfen Kanten sich gerundet haben. An den Berührungsstellen der Glaskörnchen verschmelzen diese miteinander. An den freien Flächen und Kanten rundet sich das an der Oberfläche schmelzende Glas ab, so daß die Kornform sich der Kugelgestalt annähert. Berühren sich Glasteilchen mit besonders spitzen Zacken, so kommt es gelegentlich sogar zu Brükkenbildungen durch mehr oder weniger feine Glasfäden. Diese „Punktschweißung", die mit einer Retraktion aller scharfen Vorsprünge Hand in Hand geht, stellt die Bindung der Partikel zu einem sehr homogenen Gerüst dar. Je einheitlicher Form und Größe des Grießes gehalten werden, um so regelmäßiger ist die Struktur der fertigen Glasfilterplatte und der in ihr enthaltenen Poren, die — im Gegensatz zu denen im Bimsstein oder

[6]) E. Tscheuschner, Handbuch der Glasfabrikation, 5. Auflage (Weimar 1885), 300f.

[7]) R. Dralle, Die Glasfabrikation, Bd. 1 (München und Berlin 1911), 207f.

[8]) Meyers Konversationslexikon, 5. Auflage, Bd. 5 (Leipzig und Wien 1895), 725ff.

[9]) P. H. Prausnitz, Glas- und Keramische Filter (Leipzig 1933), 8, 19ff. — Jenaer Glaswerk Schott & Gen., DRP. 397763 (1922); dieselben und M. Grossmann, USAP. 1557931 (1923); dieselben DRP. 407769 (1923); dieselben, M. Herschkowitsch und P. Prausnitz, USAP. 1620815 (1924); dieselben DRP. 461073 (1923).

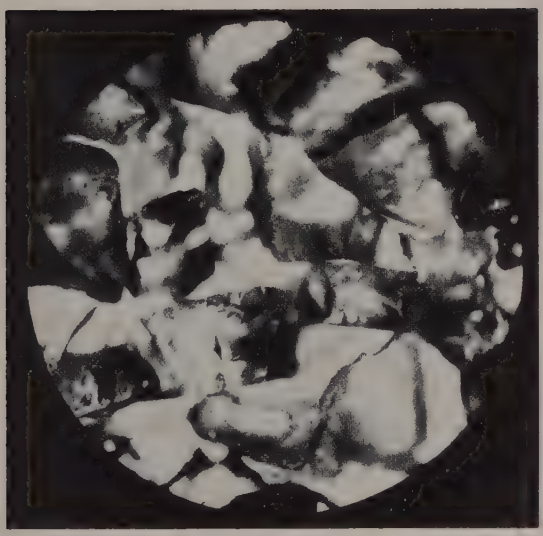


Fig. 1. Glasgrieß G 00

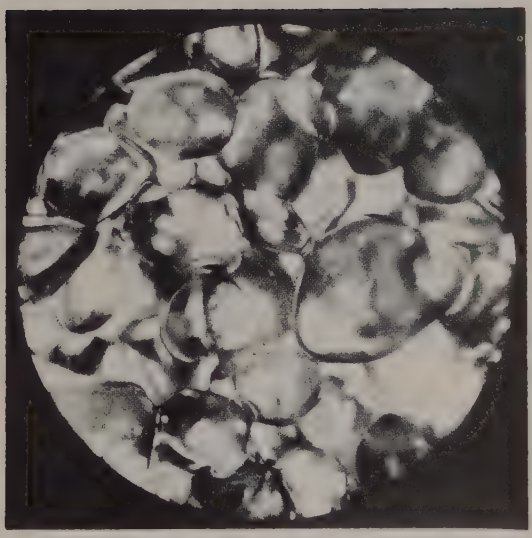


Fig. 2. Gesintertes Glasfilter G 00

Maßstab 13:1

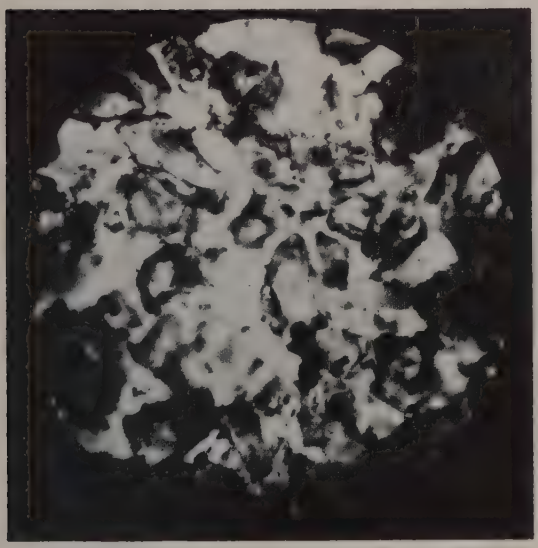


Fig. 3. Glasgrieß G 3

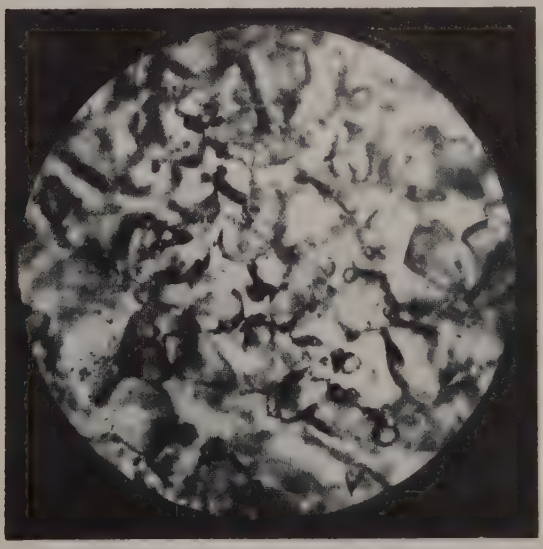


Fig. 4. Gesintertes Filter G 3

Maßstab 86:1

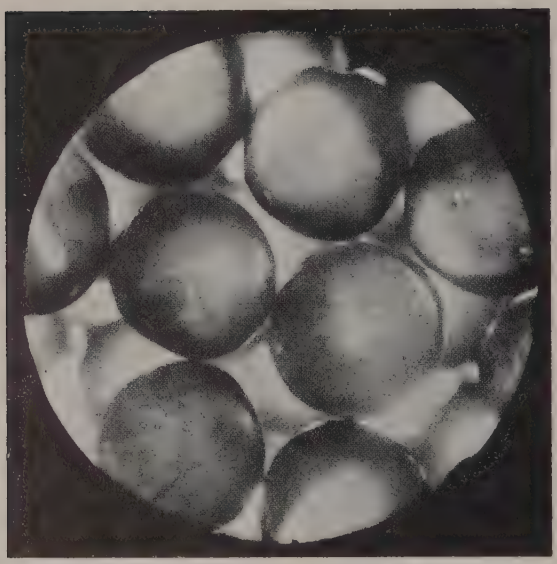


Fig. 5. Lose geschüttete Glaskugeln (etwa 2 mm Durchm.)
Maßstab 13:1

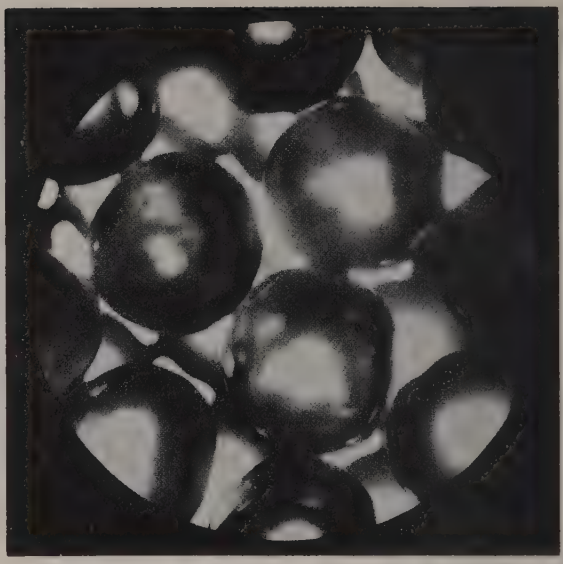


Fig. 6. Zusammengesinterte Glaskugeln

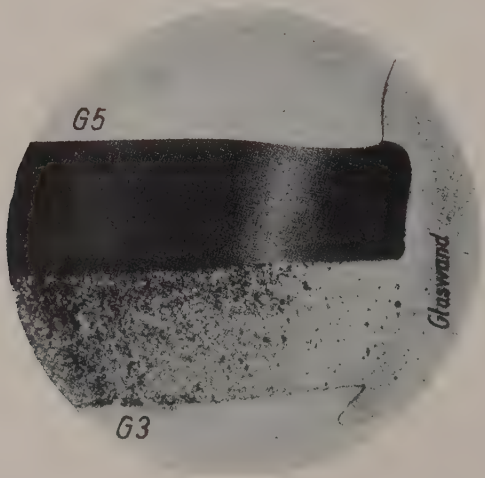


Fig. 7. Dünnschliff durch Ganzglas-Bakterienfilter G 5 auf 3
(Rechts: Glasmantel; oben: G 5, feinst; unten: G 3, mittel)
Maßstab 11,7:1

Schaumglas — im wesentlichen durchgehende Hohlräume abgeben. Den Idealfall erreicht man beim Sintern von Glaskugeln gleichen Durchmessers (Fig. 5 und 6). Die unregelmäßige Form der Glasgrießkörner gibt aber der fertigen Platte, wegen der weitergehenden Verankerung der Verbindungsstellen, eine größere Festigkeit als einem Konglomerat aus reinen gleichgroßen Kugeln — abgesehen davon, daß letzteres in der Herstellung unnötig teuer werden würde[10]).

Das Erweichen der Glasgrießkörner an den Kanten setzt voraus, daß die Brenntemperatur so hoch ist, daß die Oberfläche des Glaspulvers, oberhalb des Transformationspunktes, sich im teigigen, zähflüssigen Zustande befindet. Bei langer Zeit und relativ niederer Temperatur wird man von der Korngröße unabhängiger sein als bei kurzer Brenndauer und relativ hoher Temperatur. Fabrikationstechnisch wird man den zweiten Weg wählen und somit einen um so höheren Wärmegrad zur Anwendung bringen, je gröber der Grieß ist, den man zu porösen Filtern brennen muß. So wird auch der Gefahr der Entglasung, also der Kristallisation im Innern der einzelnen Körner, völlig vorgebeugt.

Setzt man den Brand einer Glasfilterplatte zu lange oder bei zu hoher Temperatur fort, so tritt eine Verglasung ein. Die Poren verkleben von außen nach innen immer mehr, bis schließlich ein milchglasartiges Gebilde übrig bleibt. Die Temperatur wird ein Entweichen der Lufteinschlüsse noch nicht ermöglichen; deshalb ist ein verglastes gesintertes Formstück trübe oder opak. Diese Erscheinung wird bei den „Glasfiltern mit verschmolzenem Rand" praktisch ausgenützt, um durch von der Peripherie her genau dosierte Flammenwirkung randdichte, aber im Innern porös verbliebene Filter zu erzeugen.

Grundsätzlich lassen sich aus Quarzglas oder Quarzgut ebensolche poröse Filterplatten herstellen wie aus den verschiedensten echten Glasarten, nur daß sich entsprechend viel höhere Brenntemperaturen ergeben. Hierbei ist aber zu beachten, daß die Gefahr der Entglasung und daraus folgender Gefügezerstörung viel größer ist; denn das Quarzglas wandelt sich oberhalb 1100°C in α-Cristobalit um und besitzt bei 230°C einen Umwandlungspunkt von α- in β-Cristobalit. Die Anwärm- und Sinterzeiten müssen daher zur „Umschiffung" der Umwandlungspunkte aufs kürzeste beschränkt werden; dies bedeutet, daß sehr verschiedene Hitzegrade bei der Herstellung in Frage kommen, je nach der Korngröße des Quarzgutpulvers.

Es sind hier auch gelegentliche Versuche ausgeführt worden, um Grieß aus unglasiertem Porzellan zu versintern. Es gelingt das ohne weiteres bei entsprechend hoher Temperatur, aber diese Filterplatten bieten, auch beim Einschmelzen in Glasbehälter, keine besonderen Vorzüge.

Das ursprünglich in Sèvres hergestellte Frittenporzellan[11]) bildet den Vorläufer des eigentlichen europäischen Porzellans. Alkalisalze, Alaun, Gips und Quarz werden „gefrittet", die Fritte wird dann zermahlen, ausgelaugt und mit Kalkspat, Kalkmergel und einem organischen Klebemittel angemacht, geformt und gebrannt. Die an zweiter Stelle genannte Versatzmasse entspricht nach ihrer Zusammensetzung einem kalkreichen Glase.

Das fertig gebrannte Produkt sieht ähnlich wie Milchglas aus. Die Brennbedingungen sind wohl denjenigen vergleichbar, die wir beim Randverschmelzen von Glasfilterplatten beobachten.

Die in der Technik üblichen Filtersteine und sonstigen Filtermaterialien, wie z. B. Alundum, die großenteils schon Ende des vorigen Jahrhunderts ausgearbeitet wurden, sind zum Teil echt keramische Erzeugnisse, also Abwandlungen des porös gebrannten Tonscherbens; zum anderen Teil bestehen sie aus hochwiderstandsfähigen Gerüststoffen, meist Quarz, die durch niedrigschmelzende silikatische Bindemittel versintert werden. Das Fertigprodukt ist im Aussehen ähnlich wie die Glas- oder Quarzfilterplatten, aber man hat es nicht mit porösen Körpern aus einheitlichem Material zu tun, sondern mit Systemen aus zwei Stoffen, von denen der eine, gröbere, bei der Sinter- oder richtiger Schmelztemperatur des anderen, des feinkörnigen Bindemittels, völlig unverändert bleibt[12]). Ja, obwohl die tatsächliche Brenntemperatur viel höher liegt als die Sintertemperatur des Bindemittels, so

[10]) Ich verweise auf die Tafel mit den Mikrophotogrammen. Man sieht, daß die Struktur des Grießes und der fertigen Filterplatte bei dem groben Korn G 00 gleichmäßiger ist als bei dem mittelfeinen G 3. Es beruht dies vorwiegend auf der im einen Falle engen, im anderen Falle weiten Siebstellung, die einmal aus der Fabrikationstechnik und dann der Filterwirkung wegen erforderlich ist. Alle Aufnahmen sind als Durchlicht-Aufnahmen mit dem Zeissschen Ultraphot angefertigt. Diejenigen der Vergrößerung 13:1 sind mit Mikrotar 4,5 und Huyghens-Okular 4 aufgenommen; diejenigen der Vergrößerung 86:1 mit Objektiv Epi 20 für Durchlicht mit Huyghens-Okular 7.

[11]) B. Kerls Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie, 3. Auflage, herausgegeben von E. Cramer und H. Hecht (Braunschweig 1907), 1507f. — Eisenlohr in F. Singer, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft (Braunschweig 1923), 386f.

[12]) Bei den Filtersteinen auf Kohlebasis erfolgt die Bindung durch Teer, der bei reduzierendem Brande ein Verbacken der Kohlegrießkörner besorgt. Begriffsmäßig dürfte diese Technik wohl kaum als ein Frittprozeß bezeichnet werden, obgleich die Struktur der fertigen Kohlefiltersteine derjenigen der Quarzfiltersteine sehr ähnelt.

erfolgt doch noch kein durchgreifender Aufschluß der Gerüstkörner aus Quarz. Vielleicht ähnelt aber dieser Prozeß dem oben besprochenen Frittprozeß der Glasgemengebestandteile.

Die anderen Filtersteine werden auf rein keramischem Wege erzeugt, durch nasses Verkneten eines geeigneten plastischen Tones mit Chamotte als Magermittel oder von humushaltiger Kieselgur mit pulverförmigem Schmelzmittel. Bei den Chamottefiltersteinen kommt man mit einem einzigen Brennprozeß aus. Meist wird auch hier ein Bindemittel zugegeben, um zugleich die Brenntemperatur herabzusetzen. An dieser Stelle sei auch hingewiesen auf die porösen Porzellanfiltertiegel der Porzellanmanufaktur Berlin[13]), die aus reiner Tonsubstanz bestehen.

Kieselgurfiltersteine werden mit pulverförmigem silikatischem Bindemittel vermengt und wiederholt bei einer Temperatur gebrannt, die mehrere Hundert Grad höher liegt als die Sintertemperatur des reinen Bindemittels. Die Porosität der Kieselgurfiltersteine ist eine viel höhere als diejenige der anderen bisher besprochenen Filter wegen der lockeren Struktur der Radiolarien — Kieselskelette, aus welchen die Kieselgur besteht[14]).

Als ein Sonderfall der keramischen Filter sind die zweischichtigen Filter von Acheson[15]) zu erwähnen; (ob sie technisch hergestellt und verwendet werden, ist mir unbekannt). Ein Filterstein auf Quarzbasis dient als Unterlage für eine dünne feine Tonschicht, die zur Dispersitätserhöhung mit Tannin angemacht wird. Die Tonschicht wird auf der Unterlage aufgetrocknet und gebrannt.

Ebenfalls auf keramischem Wege werden die Ganzglas-Bakterienfilter „G 5 auf 3" des Jenaer Glaswerks Schott & Gen.[16]) erzeugt. Allerdings besteht die feine, mit G 5 bezeichnete Masse, die man als „keramische Membranfilter" bezeichnen kann, und deren mittlere Porenweite nach dem Brande auf zwischen etwa 0,8 und 2,5 μ eingestellt wird, aus dem nicht plastischen Stoffe Glaspulver. Ein Anmachen mit Wasser, wie bei Ton, kommt eben deshalb nicht in Frage. Es würden sich sonst beim Trocknen Risse bilden. Man kann feinstes Glaspulver aber, nach Art der Farben für Glas- und Porzellanmalerei, durch Verreiben mit Ölen u. dgl. in einen pseudoplastischen Zustand versetzen. Beim Trocknen erzielt man nur auf diesem Wege die erforderliche Bindung und Festigkeit und vermeidet eine Rißbildung. Als Unterlage benützt man ein mittelfeines, trocken gesintertes Glasfilter G 3. Obgleich die Schwindung des feinsten G 5 stärker ist als die der gröberkörnigen Unterlage G 3, lassen sich diese zweischichtigen Filter ohne Randrisse in Glasmantelgefäße ebenso zuverlässig einschmelzen wie die oben beschriebenen älteren, einschichtigen Glasfilter (Fig. 7). Umfangreiche Arbeiten haben die Zuverlässigkeit der Jenaer Ganzglasbakterienfilter erwiesen[17]).

Als letzte Kategorie poröser Glasgebilde sei auf die von Billiter[18]) beschriebenen Diaphragmen verwiesen, welche man durch Pressen von parallel angeordneten Glaswollfäden und Versintern derselben mit eingestreutem Glaspulver herstellt. Es handelt sich um sehr lockere gewebeartige Gebilde von keiner besonderen Festigkeit.

Nach dieser Übersicht über die porösen Glasgebilde und die ihnen verwandten keramischen Filterkörper möchte ich noch an Hand der mir besonders vertrauten Glasfilter einige wesentliche Gesichtspunkte herausstellen.

Bei trocken gesinterten, porösen Gebilden, die zur Filtration, zur Gasverteilung in Flüssigkeiten o. dgl. gebraucht werden sollen, kommt es auf einigermaßen gleichmäßige Porenweite an. Die mittlere Porenweite bestimmt man meist durch Beobachtung der Strömungsgeschwindigkeit von Luft oder Wasser durch das Filter, nach Poiseuilles Gesetz, oder genauer durch Aufnahme der Porenstatistik[19]). Liegen nicht grobe Fehlstellen vor, so ist die mittlere Porenweite für die meisten Anwendungsgebiete zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Filters ausreichend. In einigen Sonderfällen, so bei den Bakterienfiltern oder den Quecksilberrückschlagventilen, muß auch die maximale Porenweite bekannt sein, weil in solchen Fällen eine einzige größere Pore genügen kann, um die Zuverlässigkeit eines individuellen Filters in Frage zu stellen. Die Ermittlung dieses Wertes erfolgt nach dem Blasendruckverfahren[20]) von Barus bzw. Bechhold; die begrenzte Bedeutung dieser

[13]) Staatliche Porzellanmanufaktur Berlin und A. König, DRP. 403405 (1923).

[14]) Diese Angaben sind einem Bericht von Herrn H. Rudolph entnommen, dem ich für Unterrichtung über die Technologie der Filtersteine auch an dieser Stelle danken möchte. — Vgl. auch H. Passow, USAP. 1027754.

[15]) E. G. Acheson, USAP. 1193335 (1916).

[16]) Jenaer Glaswerk Schott & Gen., DRP. 643739 (1934); dieselben und P. Prausnitz, USAP. 2114748 (1935).

[17]) H. Knöll, Erg. Hyg. **24**, 265 (1941); dort auch umfangreiche Literaturangaben.

[18]) J. Billiter, DRP. 442965 (1923).

[19]) Vgl. z. B. E. Manegold, R. Hofmann und K. Solf, Kolloid-Z. **56**, 267; **57**, 23 (1931). — F. Erbe, Kolloid-Z. **59**, 32, 195 (1932).

[20]) M. Cantor, Ann. Phys. (N. F.) **47**, 399 (1892); G. Barus, Amer. J. med. Sci. **48**, 451 (1894). — H. Bechhold, Z. physik. Chem. **64**, 328 (1908). — H. Knöll, Kolloid-Z. **86**, 1 (1939); **90**, 189 (1940).

Werte hat Knöll dargelegt. Ein Filter wird grundsätzlich um so besser sein, je näher maximale und mittlere Porenweite beieinander liegen.

Ferner wird die Leistungsfähigkeit, z. B. die Filtergeschwindigkeit, gegeben durch das prozentuale Porenvolumen, das man auch als Porosität bezeichnet. Man bestimmt diesen Wert aus dem Verhältnis der Gewichtsdifferenz zwischen dem mit Wasser völlig gesättigten und dem völlig trockenen Filter (dem Wasservolumen) zum Gesamtvolumen. Nach dem Kugelpackungsgesetz ist das Porenvolumen unabhängig von der absoluten Größe der Kugeln, die ein gegebenes Volumen erfüllen. Da die das Filter zusammensetzenden Glaskörnchen keine Kugeln sind, wird der Idealfall der Kugelpackung nicht erreicht. Die optimale Packung tritt um so eher ein, je gleichmäßiger die Korngröße gehalten werden kann. Westman und Hugill[21]) geben als empirischen Optimalwert 30 bis 35 Proz. an und erwähnen, daß das Porenvolumen z. B. auf 18,8 Proz. absinkt, wenn ein Gemisch von 70 Proz. grobem Grieß und 30 Proz. feinem Pulver vorliegt. Unsere Bilder zeigen, daß die ganz groben G 00-Filter viel näher an die reinen Kugeln herankommen als die mittelfeinen Filter G 3. Dies beruht vor allem darauf, daß aus praktischen Gründen die Siebe, zwischen denen die Fraktionen gesichtet werden, im Falle G 00 viel enger gestellt werden können als im Falle G 3.

Eigene, sehr genaue und mühsame (unveröffentlichte) Versuche aus dem Jahre 1939 ergeben, daß in den vier hauptsächlichen Körnungen der Jenaer Glasfilter, G 1 bis G 4, das Porenvolumen im Mittel von etwa 28 Proz. lag, mit gelegentlichen Schwankungen herab bis zu 20 und hinauf bis zu 37 Proz. Es handelte sich dabei um Filtertiegel Form 1 aus dem normalen Fabrikationsgang. Obwohl die mittleren Porenweiten zwischen 3 μ beim dichtesten G 4 und 75 μ bei G 1 variierten, blieb das Porenvolumen größenordnungsmäßig gleich.

Wenn Rudolph[22]) bei Filtersteinen verschiedener Herstellungsart angibt, daß die Porosität bei mittlerer Porenweite durch ein ausgesprochenes Optimum geht, so müssen andere Momente als nur die Körnung der Gerüstsubstanz maßgebend sein; sie mögen auf den andersartigen Aufbau oder das andere Herstellungsverfahren zurückgehen.

Die Forderungen: möglichst gleichmäßige Porenweite und möglichst günstiges Porenvolumen lassen sich bei den gesinterten Glasfiltern bisher nur bis zu einem gewissen Grade erfüllen. Sie setzen bei der Fabrikation größte Gleichmäßigkeit voraus in den vier Arbeitsgängen, die auf dem Wege vom Glasgrieß bis zur Erzeugung des fertigen Filterkörpers liegen:

Sichten nach Teilchengröße,
Drücken in die Form,
Sintern im Brennofen,
Einschmelzen der Sinterglasplatte in das Mantelgefäß.

Das Sichten erfolgt meist durch Schütteln zwischen Sieben. Man wird, um die Sortenzahl nicht ins Uferlose zu steigern, die Siebe nicht enger stellen als nötig. Für seltene Sonderfälle kann man ausnahmsweise eine engere Auswahl durch enger gestellte Siebe treffen. Im übrigen kann man, wo nötig, den feinsten Glasstaub aus gröberem Grieß durch Waschen, Schlämmen und anschließendes Trocknen entfernen. Daß man die beim Mahlen in der Kugelmühle anfallenden, sehr verschiedenförmig gesplitterten Grießkörner allein durch Sieben nicht allzu einheitlich gewinnen kann, hat Geffcken[23]) entwickelt. Seine Versuche zur Herstellung möglichst gleichförmigen Glasgrießes für chemische Angreifbarkeitsmessungen beruhen auf dem mehrfachen Zerdrücken desselben in einer Presse unter jeweiligem Umrühren zwischen den einzelnen Pressungen. Diese Arbeit geht dem Sieben und Abschlämmen voraus.

Die Formgebung der Glasfilter aus trocken gesintertem Glase, also das Zusammenbringen der Grießkörner, geschieht durch leichtes, möglichst gleichmäßiges Eindrücken in die Brennform. Man kann hier nicht nach Art der Pastillenpressung in der Apotheke vorgehen, weil starker Druck einen Teil der gröberen Körner zertrümmern und die Porosität des fertigen Stückes durch Verkleinerung der Hohlräume herabsetzen würde. Andererseits kann man auch nicht den Zusammenhalt des Grießes ohne eine Form erreichen; er würde sonst beim Brennen auseinanderfallen, ehe die Sinterung beginnt. Wir sehen hier einen Gegensatz zu dem Trockenpressen in der Keramik[24]), wo man zur Fabrikation von Fliesen das trockene Tonmaterial hydraulisch mit bis zu 300 Atm. belasten kann. Dafür geht man aber von einem sehr feinen, gleichmäßig dispersen und blättchenförmigen Rohstoff — Ton — aus und sintert ihn zu einem möglichst porenfreien Endprodukt — Fliese für Fußbodenbelag. Bei den porösen Glasfilterplatten liegen entgegengesetzte Verhältnisse vor, höchstens daß man bei der allerfeinsten Sorte vielleicht mit gelinden aber gleichmäßigen Drucken etwas erzielen könnte.

[21]) A. E. R. Westman und H. R. Hugill, J. Amer. ceram. Soc. **13**, 767 (1930).

[22]) H. Rudolph, Kolloid-Z. **67**, 1 (1934).

[23]) E. Berger, W. Geffcken und K. v. Stösser, Glastechn. Ber. **13**, 301 (1935); E. Berger und W. Geffcken, Glastechn. Ber. **14**, 441 (1936).

[24]) Keppeler in F. Singer, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft (Braunschweig 1923), 187.

Da oben von dem keramikartigen Fabrikationsweg bei der Herstellung der „G 5 auf 3"-Glasfilter gesprochen wurde, so lohnt es, kurz auf das wunderbare Verhalten naß geformter keramischer Produkte beim Trocknen hinzuweisen. Die plastische, knetbare Masse behält nach der Verformung ihre Gestalt und erreicht beim Trocknen eine nennenswerte Festigkeit, weil die Oberflächenkräfte der festen Teilchen nach dem Verdunsten des Wassers unmittelbar aufeinander einwirken können. Der Trocknungsvorgang wird von einer Schwindung begleitet, welche bei richtiger Führung der Arbeit ohne Rißbildung erfolgt. Die Tonteilchen selbst sind sehr fein, von ziemlich gleichem Dispersitätsgrad und von blättchenförmiger Gestalt. Es ist anzunehmen, daß in einem naß geformten — gekneteten oder gegossenen — Tonstück die einzelnen Tonteilchen mit ihren Restvalenzen sich wie Makromoleküle verhalten, wie große Anionen, die das Wasser fest binden. Diese Wasserbindung sinkt ab in der Reihenfolge der Mineralien: Montmorillonit — Kaolin — Feldspat — Quarz. Bindefähigkeit und Bildsamkeit, die zwei wesentlichen Eigenschaften echter Tone, gehen Hand in Hand, kommen aber bei den anderen Mineralien immer weniger in Frage, und Glas wird sich ähnlich wie SiO_2 verhalten. Form und Größe der Glaspulverteilchen sind überdies ungünstiger als Tonblättchen. Daher ist bei Glas, im trockenen wie im nassen Verarbeitungsprozeß, ein so entschiedener Unterschied gegenüber dem Ton vorhanden.

Wenn man die üblichen, Feldspat oder Glimmer enthaltenden Tone bei etwa 1400° C brennt, so liegt die Temperatur über dem Schmelzpunkt des betreffenden Eutektikums. Der Vorgang läßt sich daher dem früheren Frittprozeß des Glases vergleichen, der ja eigentlich ein Sinterungsprozeß ist. Daneben kennt man aber auch den Schwachbrand von Kaolin bei etwa 850° C oder den von Tonerde bei etwa 1000° C. Sinterungen, also Verschmelzungen der Kornkanten wie beim Glasgrieß, können hier nicht eintreten, und in diesen Fällen dürfte es sich um echte Frittungen handeln. Dasselbe gilt sinngemäß sogar für reine Tonsubstanz, die frei von Flußmitteln ist, auch für das Brennen bei 1400° C, denn das Eutektikum Al_2O_3—SiO_2 schmilzt erst bei 1545° C.

Über den richtigen Sinterungsprozeß bei der Erzeugung der Glasfilter wurde schon oben bei Besprechung der Mikrofotogramme abgehandelt. Die Sintertemperatur ist aus den dort erwähnten Gründen abhängig von der Korngröße, außerdem auch von der Glasart. Sie wird selbst beim feinsten Pulver sehr erheblich über dem Transformationspunkt des betreffenden Glases liegen. Daß die Kunst und die Erfahrung ebenso wie eine geeignete Ofenkonstruktion Voraussetzung für eine gute Qualität solcher Glasfilter sind, braucht nicht näher ausgeführt zu werden.

Ein noch so gleichmäßiges Glasfilter kann aber durch „Verglasen" verdorben werden, sei es im Brennprozeß oder beim nachherigen Einsetzen in das Mantelgefäß. Die Gefahr ist natürlich um so größer, je kleiner die Platte und je feiner das Korn ist. G 5-Diaphragmen bei den Jenaer Kalomelelektroden stellen also auf der einen Seite das schwierigste dar, was man hier machen kann.

Die entgegengesetzte Schwierigkeit liegt vor bei den großen Filternutschen von 18 cm Plattendurchmesser. Hier wird man beim Kühlprozeß und auch bei späterem plötzlichem Temperaturwechsel das Zerreißen des Filters zu befürchten haben, dem man am besten durch geeignete Formgebung (Wölbung) der Filterplatte begegnet, damit die Spannungen statisch aufgenommen werden können.

Die Druck- und damit die Bruchfestigkeit gesinterter Filter jeder Art nimmt mit fallender Korngröße im allgemeinen zu. Es ist dies aus der wachsenden Zahl echter Kantenverschmelzungen ohne weiteres verständlich.

Die thermische und Temperaturwechselbeständigkeit der Glasfiltergeräte ist befriedigend, wenn sie aus einem guten Glase mit geringerem Ausdehnungskoeffizienten bestehen. Tiegel und Allihnsche Rohre kann man bei vorsichtigem An- und Abheizen bis 600° C erwärmen. Quarzfiltertiegel ertragen dasselbe Glühen wie massive Quarzglasgeräte.

Die chemische Festigkeit der Glasfilter ist von derjenigen der Glasart abhängig, aus welcher sie hergestellt werden. Für analytische Zwecke ist Jenaer Geräteglas 20 der beste Werkstoff. Große Einheiten macht man vorzugsweise aus Duranglas, weil dessen Temperaturwechselbeständigkeit größer ist. Natürlich ist der chemische Angriff auf die große Oberfläche einer feinkörnigen porösen Platte stärker als auf eine glatte Glaswand. Er ist aber selbst bei den „G 5 auf 3"-Bakterienfiltern so gering, daß der Gewichtsverlust bei 120maliger Reinigung mit salpeterhaltiger konzentrierter Schwefelsäure zu vernachlässigen ist; auch bleibt die Porenweite dabei unverändert[25]). Selbst verdünnte Alkalien greifen dagegen die Glasfilter merklich an. Bei analytischen Arbeiten in alkalischer Reaktion sollte man deshalb die Wägung nach Aufbringen des Niederschlages vornehmen, dann mit Säure reinigen und zurückwägen[26]). Starke heiße Alka-

[25]) H. Knöll, Erg. Hyg. **24**, 296 (1941).

[26]) H. Brintzinger und B. Rost, Chem. Fabrik **11**, 543 (1938); P. Balavoine, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. (Bern) **25**, 323 (1934); Ref. Kolloid-Z. **88**, 96 (1939).

lien können Glasfilter schon in kurzer Zeit völlig zerstören[27]). Flußsäure, deren Angriff auf Glas ebenso den ganzen Bestand des Glases aufschließt, wie dies die Alkalien tun, verhält sich ebenso. Trotzdem kann man verdünnte Flußsäure, z. B. bei der Bestimmung von Graphit in Gußeisen[28]), unter denselben Arbeitsbedingungen durch Glasfilter filtrieren wie z. B. Fehlingsche Lösung. Ebenso kann man verstopfte Filter durch verdünnte Flußsäure wieder „gangbar" machen[29]). Natürlich ist sofort anschließendes Abstumpfen der HF erforderlich.

Überhaupt ist die chemische Reinigung der Glasfiltergeräte die Voraussetzung für lange Brauchbarkeit. Man sollte es sich zur Regel machen, gleich nach Gebrauch mit geeigneten Lösungsmitteln zu reinigen — nach demselben Prinzip, wie man die Zähne abends putzen soll, nicht morgens, nach dem Gebrauch, nicht vorher. Das Durchsaugen des Lösungs- und Spülmittels ist bei Filtergeräten, in welche die Platten eingeschmolzen sind, ein großer Vorzug. Durch Diffusion allein gelingt die Reinigung lange nicht so vollkommen. Daher sind lose poröse Glasfilter nicht so leicht wie eingeschmolzene zu reinigen, es sei denn, sie sind in irgend einen Flansch o. dgl. eingespannt.

Über die Anwendungsgebiete der Glasfilter habe ich bereits zweimal ausführlich berichtet[30]). Dem heutigen Chemiker sind sie im Prinzip gewiß bekannt; er wird sich nicht vorstellen können, wie schwer in den ersten Jahren die Einführung war. Heute will ich nur beispielsweise ein paar Anwendungen streifen, die neueren Datums sind, und ihre Vielseitigkeit dartun, so daß man die Glasfilter selbst in dieser kriegerischen Zeit nicht mehr wegdenken kann.

Bei der Prüfung ölführender Gesteine hat Correns[31]) eine Filtervorrichtung mit Glasflansch angegeben, um die Strömungsverhältnisse zu studieren. Als bestes Testobjekt für Blindversuche und für Zähigkeitsmessungen an Ölen kommen Glasfilterplatten mit verschmolzenem Rand in Betracht.

Die Schwefelbestimmung in Benzin und Öl und die Halogenbestimmung in gechlorten organischen Verbindungen wird in größtem Umfange mit der Apparatur nach Grote und Krekeler ausgeübt. Hierüber besteht schon eine umfangreiche Sonderliteratur[32]). Die Verbrennung geschieht in einem mit Quarzfilter ausgerüsteten Quarzrohr, die Absorption der gesuchten Verbrennungsprodukte in einer Glas- oder Quarzvorlage mit eingeschmolzenem Filter der Körnung 3, welches die günstigsten quantitativen Verteilungsbedingungen von Gas in Flüssigkeit sicherstellt.

Die Bakterienfilter „G 5 auf 3" sind unter Kontrolle ihrer maximalen Porenweite fabrikationstechnisch so verbessert worden, daß sie gegen früher die vierfache Durchströmungsgeschwindigkeit aufweisen. Nur mit diesen Ganzglas-Bakterienfiltern ist es möglich, unter wirklich streng sterilen Bedingungen in einem besonders sinnreich konstruierten Gefäß, der Filtrationsglocke mit aufgeschmolzenem Filter, Schraubkappe und einsetzbaren Filtratauffangegefäßen, zu filtrieren. Fremdinfektionen sind auf diesem Wege nach menschlichem Ermessen unmöglich[33]).

Die Bakterienfilter sind so fein, daß Regener[34]) sie zum Filtrieren von Luft benützen konnte, um alle Sublimations- und Kondensationskerne mit Sicherheit auszuschließen.

Für Zwecke der Bluttransfusion werden ganz grobe Filter G 00 mit aufgeschichtetem Glasgrieß heute in der Kriegschirurgie in größtem Umfang verwendet. Sie sind hygienisch einwandfrei. Die grobe Struktur des Filters gewährleistet, daß aus dem Blut Koagula zurückgehalten werden, daß aber eine Störung des kolloiden Gleichgewichts in ihm nicht stattfindet.

Ich möchte diesen Bericht nicht abschließen, ohne ein Wort aus Goethes Märchen von der grünen Schlange und der schönen Lilie zu wiederholen. „Ein einzelner hilft nicht, sondern wer sich mit vielen zur rechten Stunde vereinigt"

In diesem Sinne verdankt die Entwicklung der Glasfilter alles der vertrauensvollen Zusammenarbeit der an der Herstellung beteiligten Wissenschaftler und Facharbeiter und der freundschaftlichen Mitwirkung zahlreicher interessierter Fachleute auf den verschiedensten Anwendungsgebieten.

Zusammenfassung.

Schaumglas ist ein durch Gasentwicklung im flüssigen Zustand künstlich erzeugter Bimsstein.

[27]) R. Scholder und G. Hendrich, Chem. Fabrik **11**, 541 (1938).

[28]) K. Briesewitz, Gießerei **13**, 429 (1926); H. Pinsl, Laboratoriumspraxis **6**, 211, 221 (1929).

[29]) E. Schulek und I. Boldizsár, Z. analyt. Chem. **124**, 391 (1942).

[30]) P. H. Prausnitz, Glas- und keramische Filter (Leipzig 1933); Chemiker-Ztg. **63**, 185 (1939).

[31]) C. W. Correns, Öl u. Kohle **38**, 1247 (1942).

[32]) Wichtigste Arbeiten: W. Grote und H. Krekeler, Angew. Chem. **46**, 106 (1933); A. Schöberl, Angew. Chem. **50**, 334 (1937); A. Schöberl und P. Rambacher, Klepzigs Textil-Z. **1939**, 369; B. Wurzschmitt und W. Zimmermann, Z. analyt. Chem. **114**, 321 (1938); H. Brintzinger und B. Hesse, Z. analyt. Chem. **123**, 13 (1942).

[33]) H. Knöll, Zbl. Bakt., I. Abt. **146**, 273 (1940); Erg. Hyg. **24**, 266ff. (1941). — W. O. Grosz, Z. Hyg. **124**, 531 (1942).

[34]) E. Regener, Physik. Ber. **23**, 1124 (1942).

In früheren Zeiten wurden im „Frittprozeß" die Glasgemengebestandteile einer Vorsinterung unterworfen. Die Sinterung bildet den entscheidenden Vorgang bei der antiken Glaserzeugung vor Erfindung der Glasmacherpfeife, und auch heute noch bei der Herstellung von Schmelzemails. Die Glas- und Quarzfilterplatten, die seit 1923 in Jena entwickelt wurden, beruhen auf der Sinterung der betreffenden Grieße und Pulver. Ähnlich verhält es sich beim Frittenporzellan und den Filtersteinen auf Quarz- oder Kieselgurbasis mit geeigneten Bindemitteln. Bei Ganzglas-Bakterienfiltern wird auf keramischem Wege die feine Filterschicht erzeugt und auf eine Unterlage aufgetrocknet und gebrannt. Die Prüfung der Filter und ihre Technologie werden dargestellt, die Vorgänge bei der Verarbeitung von Ton zum Vergleich herangezogen. Einige neuartige Anwendungsgebiete der Glasfilter werden am Schluß erwähnt.

* * *

Bei den Vorarbeiten für diesen Aufsatz haben mich durch wertvolle Ratschläge unterstützt meine Kollegen DDr. Bartsch, Geffcken und Knöll. Letzterer hat zusammen mit Frau v. Ekkesparre im Mikro-Labor von Carl Zeiss die Bilder aufgenommen. Allen Mitarbeitern spreche ich hiermit meinen herzlichen Dank aus.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Pulvermetallurgie.

Neueste Fortschritte und Ziele. — Bericht über eine Tagung am Massachusetts Institute of Technology im Sommer 1940.

Von K. Sedlatschek (Prag). (Eingegangen am 7. Juni 1943)

Im nachfolgendem wird über die Tagung berichtet, die am 29., 30. und 31. August 1940 am Mass. Inst. of Technology stattfand und die sich mit dem derzeitigen Stand der Pulvermetallurgie in Amerika und mit ihren Aussichten befaßte. Grundlage für diesen Bericht, der nicht vollständig sein kann, da eine Reihe von näheren Angaben unzugänglich waren, ist hauptsächlich ein Referat von Fred P. Peters (Metals and Alloys **12**, 471, 1940). Angeblich sollen auch 1941 und 1942 an gleicher Stelle Tagungen über das gleiche Thema stattgefunden haben, über die Näheres bisher nicht ermittelt werden konnte.

An der Tagung nahmen 110 Fachleute teil, die durch 21 Vorträge über den Stand der Pulvermetallurgie unterrichtet wurden, und die zum erstenmal, wie in der Schlußsitzung betont wurde, die Möglichkeit hatten, sich auf einer nur ihrem Fachgebiet gewidmeten Konferenz zu treffen, über ihre Erfahrungen und Ansichten offen zu sprechen und gleichzeitig festzustellen, welche großen Möglichkeiten in der Pulvermetallurgie bei richtiger Beachtung ihrer Eigenheiten liegen. Es wurde bei der Schlußsitzung und auch bei anderen Gelegenheiten wiederholt darauf hingewiesen, wie wichtig es gerade auf diesem Gebiete ist, daß es zu einem solchen Erfahrungsaustausch kommt und wie die Geschwindigkeit der Weiterentwicklung der Pulvermetallurgie davon abhängig sein wird, in welchem Grade dieser Erfahrungsaustausch Förderung finden wird.

Eine Reihe von Vorträgen befaßte sich allgemein mit dem Stand der Pulvermetallurgie (z. B. H. E. Hall, „Fortschritte in der Herstellung von Metallpulvern und Sinterkörpern"; E. S. Patch, „Grenzen der Pulvermetallurgie"; A. W. Deller, „Patentübersicht in der Pulvermetallurgie"), wobei darauf hingewiesen wurde, daß die Erzeugnisse der Pulvermetallurgie ihrem Gewichte nach unbedeutend sind, daß aber ihr Wert in keinem Verhältnis zu diesem Gewichte stehen, und daß z. B. ein Kontakt, einige Gramm schwer, über das richtige Funktionieren einer schweren Maschine entscheiden kann. Andere Vorträge befaßten sich mit Spezialfragen der Pulvermetallurgie (Herstellung von Hartmetallen, von Kontaktwerkstoffen, von Lagern auf der Basis Kupfer-Nickel-Blei usw.) Besonderen Anklang fand die Vorführung eines Farbfilmes, der den Sintervorgang des Systems Kupfer—Zinn zeigte.

In einem Vortrag von F. V. Lenel, „Rad einer Ölpumpe — ein Beispiel der Eisenpulvermetallurgie", wurden die Vorteile der pulvermetallurgischen Herstellungsweise dem Gußverfahren gegenüber gezeigt. Als Ausgangsmaterial dient Eisenpulver [früher schwedischer Eisenschwamm, der dann später durch in Amerika selbst hergestelltes Eisenpulver[1]) ersetzt wurde, da schon damals die Zufuhr von Eisenschwamm aus Schweden als unsicher angesehen wurde]. Das Eisenpulver muß bestimmte Eigenschaften aufweisen — geringer Gehalt an Oxyden und Silizium, geringer Kohlenstoffgehalt, um die Härte des Eisenpulvers genügend niedrig zu halten. Das Eisenpulver wird nach dem Mischen mit Graphitpulver, welches erstens als Aufkohlungsmittel und zweitens als Schmiermittel dient, in einem kontinuierlich arbeitenden Sinterofen in einer Atmosphäre von teilweise verbranntem Naturgas erhitzt. Vorteile des so hergestellten Rades sind folgende: Nur wenig Nachbearbeitung, daher wenig Abfall, besonders glatte Ausbildung der Oberfläche der Zähne des Rades, daher geräuschloser Gang, besonders gute Schmierwirkung des in den Poren der Oberfläche enthaltenen Öles, bei dem durch Gießen hergestellten Zahnrad Abfall bis 64 Proz. des Gewichtes durch zeitraubende Nachbearbeitung und unerwünschte Eigenschaften des Endproduktes. Die Vorteile der pulvermetallurgischen Herstellung waren in diesem Falle so groß, daß die Zahnräder für die Ölpumpen einer ganzen Jahresproduktion einer Autoserie auf diese Weise bereits hergestellt wurden.

Der Vorteil der pulvermetallurgischen Herstellungsart dem alten Gieß- und Schmiedeverfahren gegenüber, das Entstehen des Fertigproduktes ohne Nachbearbeitung, wird in starkem Maße dadurch beeinträchtigt, daß es beim Sintern zu starken Volumsänderungen (Wachsen oder Schrumpfen) kommt,

[1]) Iron Age **148**, 29, 100 (1941); Stahl u. Eisen **62**, 800 (1942).

über deren Größe und Richtung genaue Erfahrungen gesammelt werden müssen (R. P. Koehring, „Sintermethoden und Sinteratmosphären"; H. M. Webber, gleiches Thema). Die Änderungen der Dimensionen beim Sinterprozeß hängen von der Art ab, in der erhitzt wird. Wenn z. B. ein Preßkörper aus Kupfer, Zinn und Graphit schnell erhitzt wird, so wird er stärker wachsen oder weniger schrumpfen, als wenn er langsam erhitzt wurde. Eine Ursache für dieses Wachstum kann in dem Ausdehnen der Gase während des Erhitzungsprozesses liegen, die entweder in Form von Luft in den Poren eingeschlossen oder als in der porösen Oberfläche adsorbierte Filme oder schließlich als gasförmige Produkte reduzierter Oxydschichten in der Oberfläche der einzelnen Pulverteilchen vorhanden sind. Wenn der Erhitzungsvorgang kontrolliert werden kann, so kann die Art der Gasabgabe und damit das Wachsen der Preßkörper während des Sintervorganges bestimmt werden. Der Einfluß der Erhitzungsart auf die Qualität der Sinterkörper zwingt die Pulvermetallurgie, besonderen Wert auf die Konstruktion der Sinteröfen zu legen.

Mit der Herstellung von Preßkörpern und den dabei auftretenden Schwierigkeiten beschäftigte sich ein Vortrag von L. H. Bailey, „Matrizen und Pressen in der Pulvermetallurgie". Viele Fehlerquellen treten beim Herstellen von Preßkörpern durch den Widerstand in der Pulvermasse und durch die Reibung an den Matrizenwänden auf. Durch Zusatz von 1—2 Proz. Graphit oder Stearinsäure oder besser von $^1/_4$ Proz. von hydrierten Pflanzenölen können in vielen Fällen diese Schwierigkeiten vermieden werden.

Auf die Vorteile und auf die Leistungsfähigkeit des Heißpressens (gleichzeitiges Pressen und Sintern) wies C. G. Goetzel von der American Elektro Metal Corp. hin, der eine Reihe von Untersuchungsergebnissen vortrug und der auf die bemerkenswerte Verbesserung von physikalischen Eigenschaften durch die plastische Deformation während und nach dem Sintern aufmerksam machte.

Koehring zeigte die Abhängigkeit des Sintervorganges von den Preßbedingungen, und Lenel und Hall erklärten, daß die Grenze der Anwendung pulvermetallurgischer Prozesse gegeben ist durch technische Schwierigkeiten, die beim Pressen größerer Körper auftreten, und daß hauptsächlich ein Bedarf an großen automatischen Pressen besteht, die so konstruiert sein müssen, daß der Preßdruck von verschiedenen Seiten ausgeübt werden kann, um Unregelmäßigkeiten im Inneren der Preßkörper zu vermeiden. Untersuchungsergebnisse über Sintervorgänge des Systems Kupfer—Zinn und an Kupferpulvern verschiedener Herstellungsart allein brachte J. E. Drapeau. F. L. Kempf von der Aluminium Co. of America berichtete über die Eigenschaften von Preß- und Sinterkörpern aus dem Pulver von Aluminiumlegierungen. Preßkörper aus Aluminium, Magnesium und Zink zeigten ausgezeichnete Festigkeitswerte nach dem Sintern, ihre Eigenschaften wurden noch verbessert durch nachfolgendes Altern.

Zwei Vorträge beschäftigten sich mit der Klassifizierung von Metallpulvern (D. O. Noel von der Metals Disintegrating Co. und J. Kurtz und M. F. Rogers von der Callite Tungsten Corp., „Klassifizierung und Bestimmung von Wolframkarbidpulvern für die Produktionskontrolle"). In der Diskussion zum zweiten Vortrag wurde darauf hingewiesen, daß sich Wolframpulver nach der Zerkleinerung in der Kugelmühle auf $^1/_8$ der ursprünglichen Größe nicht anders verhält als das nicht zermahlene Pulver, daß aber durch chemische Zerkleinerung (durch Reduktion) zum gleichen Dispersitätsgrad Pulver von ganz anderen Eigenschaften erhalten werden.

Den Schlußvortrag hielt E. S. Patch, der allen, die auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie arbeiten, das Ziel vor die Augen stellte, die bisherige Qualität pulvermetallurgischer Produkte noch zu verbessern und dafür zu sorgen, daß die Erfahrungen, die jeder auf diesem Gebiete gewinnt, ausgetauscht werden. Die Pulvermetallurgie entwickle sich sprungweise, die Eile, mit der sie aber den Reifestand der anderen metallverarbeitenden Produktionsmethoden erreiche, werde davon abhängen, wie weit die Kenntnisse der Ingenieure gehen, die ihnen erlauben, auf diesem Gebiete genau so zu planen wie bei anderen Produktionsmethoden.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Karschulin, M., und Z. Tulja-Zagreb, **Periodische Reaktionen der Amalgame, I.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 166, 1943.)

Auch beim Auflösen von amalgamierten Kupferplatten in Chrom-Schwefelsäure tritt bei gleichbleibender H_2SO_4-Konzentration Periodizität nur bei bestimmter Konzentration des CrO_3 auf. Das wird zunächst als ein Bedenken gegen die Anwendung der Bedeckungstheorie der Passivität von W. J. Müller und der Einbezugstheorie von E. Müller (1939) betrachtet. „Die vorliegenden Versuche zeigen, daß die Bedeckung der Amalgamoberfläche mit einem Salzfilm keine Passivität hervorruft." R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

Raub, E., und A. v. Polaczek-Wittek-Schwäb. Gmünd., **Das Anlaufen von Silber-Kupfer-Legierungen.** (Z. Metallk. **34**, 275, 1942.)

Die an der Luft entstehenden Anlauffarben bestehen bei Silber aus Ag_2S, bei Kupfer aus Cu_2S (neben einer sehr dünnen oberflächlichen Schicht aus CuS) und aus Cu_2O. Bei Legierungen laufen die Umwandlungen des Cu denen des Ag voraus. Erst bei verhältnismäßig dicken Schichten wird das Mengenverhältnis in der Legierung erreicht. — Bei der Jodierung werden dagegen Ag und Cu gleich rasch erfaßt.

Bei der Bildung von Oxydschichten hat man je nach der Temperatur mit drei verschiedenen Oxydationen zu rechnen: Bis zu 170° C ist es die Diffusion des Cu-Ions in der primären Oxydschicht. (Bei den silberreichsten Legierungen kommt die des Ag-Ions hinzu.) Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt zuerst die Diffusion des Cu innerhalb der Legierung hinzu, dann die des O_2 im Silber. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Güntherschulze, A.-Dresden, **Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung. I. Die primäre Verdampfung des Cu.** (Z. Physik **118**, 145, 1942.)

Über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Die für die Zerstäubung wesentlichen Größen sind jedoch

nur in wenigen Arbeiten richtig erkannt und exakt gemessen worden. Verf. unternimmt den Versuch, mit der Messung exakter Werte zu beginnen. Es wird die primäre Verdampfung des Cu in He, Ne, Ar und H_2 bei Kathodenfällen bis 480 Volt untersucht. Die Versuchsanordnung ist eine Hohlraumkathode, der die Überlegung zugrunde liegt, daß in 1 sec auf jedes cm² ebenso viele Metallatome wieder auftreffen wie von ihm verdampfen. Ebenso viele Metallatome treffen aber auch auf eine in die Hohlraumkathode gebrachte Auffangfläche, wenn diese klein gegenüber der Kathodenfläche ist. Die Kathodenzerstäubung besteht aus einem Verdampfungs- und einem Diffusionsvorgang. Die Geschwindigkeit der aus der Kathode durch stark beschleunigte Gasteilchen herausgeworfenen Metallatome nimmt infolge der Zusammenstöße mit den Gasatomen bis auf den Wert der mittleren Geschwindigkeit der Gasatome ab. Von dieser Stelle setzt eine Diffusion der Metallatome zur Auffangfläche ein. Vom Verf. wird die atomare Verdampfung der Kathodenzerstäubung als energetischer Vorgang auf die Energieabgabe an die Kathode bezogen. Als wesentliche Größen sind zu messen: 1. die primär verdampfende Atomzahl in Abhängigkeit vom Kathodenfall, Kathodenmaterial, Oberflächenbeschaffenheit und Gasart, 2. die auf 1 cm² Auffangfläche diffundierende Atommenge. Beide Größen sind bisher noch nicht exakt gemessen worden. Ihre Messung bereitet größte Schwierigkeiten. Die Messung der verdampfenden Atommenge bei einem solchen Gasdruck, daß die verdampfenden Atome auf dem Weg zur Kathode keine ablenkenden Zusammenstöße mehr erleiden, entspricht nicht den bei der Glimmentladung vorliegenden Verhältnissen. (Allerdings liefert die Hohlraummethode im Druckbereich der Glimmentladung auch keine exakten Werte. Ref.)
G. Haase.

Güntherschulze, A.-Dresden, **Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung. II.—IV.** (Z. Physik **119**, 79, 1942.)

Die Versuche werden in einem Normalgefäß gemacht, das allen zu fordernden Bedingungen entspricht. Die zerstäubte Metallmenge kann nur bei vollkommen störungsfreier Kathode und Anode exakt bestimmt werden, z. B. bei unendlich ausgedehnten parallelen Ebenen. Für endliche Flächen wird der Randfaktor bestimmt, mit dem die aufgestäubte Menge multipliziert werden muß. Es wird die Störung untersucht, die auftritt, wenn die Gefäßwand an die Kathode grenzt. In IV. wird die Ausbreitung der verdampften Teilchen, die zunächst als Atome angesehen werden, untersucht. Es wird gefunden, daß auch bei solchen Teilchen, die wesentlich schwerer sind als die Gasatome bis zu 1000 Volt schon in geringem Abstand von der Kathode normale Diffusion besteht, dagegen nicht bei mehr als 2000 Volt.
G. Haase.

Güntherschulze, A., und W. Tollmien-Dresden, **V. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode.** (Z. Physik **119**, 685, 1942.)

Die Kathode wird durch geeignete Kühlung auf Raumtemperatur gehalten. Eine optische Untersuchung der Kathodenoberfläche nach einer längeren Kathodenzerstäubung zeigt, daß die Metalloberfläche aus submikroskopischen, dicht nebeneinanderstehenden Kegeln besteht. Der Kegelwinkel ist für die einzelnen Metalle charakteristisch. Sehr stark tritt die Kegelbildung auf bei Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Sb, Bi, schwach bei Ag und Cu, sie ist verschwindend gering bei Au, Fe, Ni, Pt. Eine Temperaturerhöhung verwischt die Erscheinung. Besonders ausgeprägt ist die Kegelbildung in Argon und Neon, weniger in Wasserstoff, noch weniger in Sauerstoff und Stickstoff. Ein niedriger Kathodenfall begünstigt die Erscheinung. Bei einer Sb-Kathode mit einem großflächigen Kristallmuster ist die eine Kristallflächenart noch vollkommen blank, während die andere die Kegelbildung zeigt. Eine Abnahme der Zerstäubungsgeschwindigkeit mit der Zeit läßt sich durch die Kegelbildung bei verschiedenen Metallen erklären.
G. Haase.

Seeliger, R., **Zur Theorie der Kathodenzerstäubung.** (Z. Physik **119**, 483, 1942.)

Auch bei den neueren experimentellen Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung zur Aufklärung des elementaren Zerstäubungsvorganges traten große Schwierigkeiten auf. Es werden vom Verf. Überlegungen zu diesem Elementarvorgang angestellt und zu der Bewegung der von der Kathode abgestäubten Metallteilchen zu der Auffangfläche. Verschiedene Versuchsanordnungen werden besprochen, u. a. auch die „Hohlraummethode" von Güntherschulze, von der der Verf. zeigt, daß sie zu der Erzielung exakter Ergebnisse nur unter ganz bestimmten Bedingungen führt. Die sogenannten Abstandsgesetze können experimentell bestätigt werden, jedoch nicht die Ausbeutegesetze. Zur Aufhebung dieses Widerspruches weist der Verf. auf die Tatsache hin, daß die auf die Kathode treffenden Gasteilchen nicht nur aus Ionen, sondern auch aus neutralen Teilchen bestehen, die auch eine zerstäubende Wirkung mit nicht wesentlich verschiedener Ausbeute haben. Durch diese Annahme, die bisher noch nicht berücksichtigt worden ist, kann der obige Widerspruch behoben werden.
G. Haase.

Fetz, H.-München, **Über die Kathodenzerstäubung bei schiefem Aufprall der Ionen.** (Z. Physik **119**, 590, 1942.)

Bei Zerstäubungsmessungen nach der von der General-Electric Company angegebenen Methode, bei der die Massenänderung des Zerstäubungsdrahtes aus der Widerstandserhöhung bestimmt wird, fand Limbach (1939), daß die Zerstäubung dünner Drähte wesentlich höher ist als die ebener Zerstäubungsproben unter analogen Bedingungen. Diese Erscheinung wird hier noch einmal sorgfältig untersucht. Güntherschulze, der ähnliche Beobachtungen bei der Zerstäubung von Cu-Drähten in einer Wasserstoffentladung relativ hohen Gasdruckes machte, deutete diese durch die Annahme, daß mit wachsendem Zerstäubungsdrahtdurchmesser mehr schon zerstäubte Metallteilchen zum Draht zurückdiffundieren können. Bei den vorliegenden Untersuchungen, bei denen die freie Weglänge der Ionen groß ist gegenüber dem Durchmesser der Zerstäubungsdrähte, ist diese Erklärung nicht gültig. Es wird gezeigt, daß die wesentliche Ursache für die mit abnehmendem Zerstäubungsdrahtdurchmesser ansteigende Zerstäubung der schiefe Aufprall der Ionen auf die Drahtoberfläche ist. Somit ist hier ein Analogon zur Sekundärelektronenemission gefunden, wo gleichfalls ein schiefer Einfall der Primärelektronen eine erhöhte Ausbeute an Sekundärelektronen bewirkt.
G. Haase.

Fink, C. G., **Der kolloide Zwischenzustand bei der Bildung von Gold- und Platinionen.** (J. physic. Chem. **46**, 76, 1942.)

Bei der anodischen Auflösung dieser Metalle kann man einen kolloiden Zustand beobachten, der ohne weitere Begründung zugleich als amorph bezeichnet wird. Auch bei der kathodischen Metallabscheidung soll sich dieser nur kurz dauernde Zustand dazwischen lagern.
R. E. Lg.

Kersten, M., **Zur Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität.** (Physik. Z. **44**, 63, 1943.)

Für den Kolloidchemiker ist diese Arbeit insofern von Interesse, als Verf. sich weitgehend kolloidchemischer Anschauungsweisen und Vergleiche bedient. Danach werden die einzelnen Elementarmagnetchen durch mehrere 100 Atomlagen dicke Übergangsschichten voneinander getrennt, die bei Anlegung eines Magnetfeldes sich verschieben können, so daß größere Elementarbereiche entstehen, deren Richtung mit der des äußeren Magnetfeldes weitgehend übereinstimmt. (Anwachsen der einen Bereiche auf Kosten der anderen.) Daß ein solches Anwachsen nicht hysterese- und verlustfrei erfolgt, erklärt Verfasser dadurch, daß in diese Übergangsschichten Verunreinigungen unmagnetischer Art eingebaut sind. Die Übergangsschichten mit ihrer gewissen Kristallenergie setzen infolgedessen einer Verschiebung einen ebensolchen Widerstand entgegen, wie dies Seifenlamellen mit einer bestimmten Oberflächenspannung, die in einem Netzwerk von Festkörpern aufgehängt sind, tun würden. Damit wird die Anfangspermeabilität um so größer, je kleiner einerseits der Anteil von Verunreinigungen ist, und je kleiner zweitens die dem System eigene Kristallenergie ist, die ihrerseits in einem bestimmten Zusammenhang zu der experimentell zu messenden Magnetostriktion steht. Mit Hilfe dieser Anschauungen kann Verfasser das magnetische Verhalten technisch wichtiger Eisensorten auch zahlenmäßig richtig deuten. K. Hoffm.

Möglich, F., und R. Rompe, **Zur Hedvallschen Störstellenwanderung.** (Physik. Z. **44**, 77, 1943.)

Verf. geben eine theoretische Deutung der von Hedvall erhaltenen Befunde, wonach Oberflächenreaktionen in festen Systemen durch Anregung im Volumen aktiviert werden können, z. B. steigt die in einer bestimmten Zeit an einer ZnS-Oberfläche adsorbierte Farbstoffmenge an, wenn der Festkörper belichtet wird. Hierbei handelt es sich weniger um eine Diffusion von Stör- oder Lockerstellen, (dazu ist die Temperatur zu niedrig), sondern es werden Elektronen unter dem Einfluß der Lichtanregung auf höhere Energieterme gehoben, wo sie dann in die Oberfläche wandern können, und dort zufolge der besonderen Oberflächenstruktur letzten Endes die chemische Aktivierung auslösen können. Im einzelnen liegen die Verhältnisse noch erheblich komplizierter, als hier angedeutet, wie schon durch die große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und der geringen Kenntnis, die wir noch heute von den Festkörpern haben, bedingt wird. K. Hoffm.

Klemm, W., **Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie.** (Chemie **56**, 1, 1943.)

Aus der Einleitung zum Begriff Riesenmolekül: Beim festen Zustand wird „vielfach der Molekülbegriff bedeutungslos". — Bei legierungsartigen Stoffen vom Typus NaTl anderseits wird von „Riesenanionen" gesprochen. Denn die Tl^--Ionen sind zu einem sich über den ganzen Kristall erstreckenden Netzverband vereinigt, in dessen Lücken die Na^+-Ionen liegen. R. E. Lg.

Stenher, O., und E. Wilberg-München, **Über einen nichtflüssigen, polymeren Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ und einige flüchtige Verbindungen des monomeren AlH_3.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 2003, 1943).

Unter den bei der Einwirkung von H_2 auf Aluminiummethyl in der Glimmentladung entstehenden Produkten findet sich auch AlH_3, das wegen seiner Polymerisation nicht flüchtig ist. Über 105° C scheidet sich daraus Al in silberweißer, lockerer, metallischer Form ab. R. E. Lg.

Marotta, D.-Rom, **Die Begründer der italienischen Schule der Chemie.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 2095, 1943.)

Nur zwei kurze Bemerkungen über die Kolloidchemie sind darin enthalten: „Franzesco Selmi (1817—1881) schuf die Anfänge der Kolloidchemie". — „Die Untersuchungen über die Molekulargewichte der Kolloide führte E. Paterno (1847—1935) zu jenen tiefgründigen, damals noch sehr kühnen Anschauungen über die Natur kolloider Lösungen und die der Kolloide überhaupt". [Kolloid-Z. **102**, 199 1943, konnte gezeigt werden, daß E. Brücke (1843), d. h. zwei Jahre vor Selmi, die Eiweißlösungen usw., als „unechte" Lösungen von den echten unterschied. Hierhin wäre demnach die Erkenntnis der kolloiden Lösungen zu verlegen. Ref.] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Klatt, W.-Berlin, **Schnellmethode zur Eignungsprüfung von reinem Aluminiumoxydpulver für die Elektronenröhren-Fertigung.** (Chemiker-Ztg. **66**, 273, 1942.)

Der Isolationswert des Al_2O_3-Pulvers ist von seinem Reinheitsgrad abhängig. Dieser Reinheitsgrad ist nach dem jeweilig besonderen Verwendungszweck verschieden. Es ist nicht mehr nötig, Versuchsröhren mit jeder Pulverprobe zu fertigen, wenn man nur vor dem Einbau in die Röhren die elektrolytische Leitfähigkeit des Pulvers ermittelt. Man schlämmt das Pulver in reinem Wasser an und mißt zwischen starren Ni-Elektroden mit bestimmter Eintauchtiefe. Pr.

Hesse, G., und B. Tschachotin-Marburg/L., **Adsorptionsanalyse von Gasen und Dämpfen.** (Naturwiss. **30**, 387, 1942.)

Bei leichtflüchtigen Stoffen mit niederem Molekulargewicht ist die Anwendung der chromatographischen Trennung begrenzt, weil die Lösemittelmoleküle so stark adsorbiert werden, daß sie die Analysensubstanz von der Oberfläche verdrängen. Stoffe mit wesentlich geringerer Affinität zum Lösemittel finden sich unter den Gasen. Das wird bei dieser „Adsorptionsdestillation" ausgenützt.

Das Gemisch wird verdampft und mit einem Trägergas, welches das Lösemittel vertritt, durch das mit dem Adsorptionsmittel gefüllte Rohr geleitet, wo es sich chromatographisch trennt. Kondensation wird durch Heizung verhindert. Der übergehende Dampf wird durch Ausfrieren ausgeschieden und die Fraktionen quantitativ untersucht. Das Verfahren bewährt sich selbst für die Trennung des gleichsiedenden Benzols vom Zyklohexan, die selbst im Trennrohr von Clusius nicht möglich ist. R. E. Lg.

Mecklenburg, W., **Über das elektrostatische Emissions-Übermikroskop.** (Z. Physik **120**, 21, 1942.)

Beschreibung eines Elektronen-Emissionsmikroskopes mit einer Auflösungsgrenze von ~40 mμ. Emissionsmikroskope sind vor allem aus dem Grunde interessant, weil mit ihrer Hilfe von Metalloberflächen direkte Abbildungen erhalten werden können, die durch das verschiedene Emissionsvermögen bei höheren Temperaturen bedingt werden. Es werden einige Abbildungen von mit Erdalkalien bedeckten Nickelplättchen gezeigt, bei denen die Emission praktisch von den Fremdteilchen ausging. K. Hoffm.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Eriksson, S., **Über die Einwirkung des Frostes auf die Struktur der Lehm- und Tonböden.** (Ann. Ec. supér. Suède 9, 80, 1941.)

Wiederholtes Gefrieren bei etwa — 15° C befördert die Bildung einer feinkörnigen Struktur.

R. E. Lg.

Coin, L., **Über die verkieselten Kalke der hohen Brie.** (Ann. Agronom., N. F. 12, 684, 1942.)

Das mit CO_2 übersättigte Wasser des Regens und einsickernder Gewässer vermag nicht nur den Kalk, sondern auch eine kleine Menge der SiO_2 der Gesteine zu lösen und SiO_2 in tieferen Lagen wieder abzusetzen.

R. E. Lg.

Weyl, R.-Kiel, **Entglasungs- und Bewegungsbilder an Quarzporphyren des Schwarzwaldes.** (Natur u. Volk 73, 49, 1943.)

Diese Porphyr-Laven des Rotliegenden sind teilweise als Glas erstarrt und später zu Quarzporphyr entglast. Im gleichen Handstück findet man runde Sphärokristalle, gestreckte Entglasungskörper (Axiolithe) und durchgehende Entglasungsebenen (Pediolithe), die man sich aus dem Zusammenfluß zahlreicher Entglasungskerne in einer Ebene entstanden vorstellen muß. Bei der hohen Zähigkeit überwiegt bei der Bewegung irdischer Schmelzen das lamillare Schmelzen das turbulente. Dadurch wird die Lava in dünne Blätter zerschert. (Vgl. auch die SiO_2-reichen Obsidiane von Lipari.) Da die Entglasung besonders an Störungsstellen beginnt und sich von diesen aus in die Glasmasse fortsetzt, schafft die Bewegung an den Blattgrenzen Anlaß zur Bildung der Entglasungsebenen. An anderen Stellen des Schwarzwaldes drang das Magma schon teilweise entglast nach oben.

R. E. Lg.

Dekowski, N., **Die Erzführung der Grube „Gottes Segen" in Wiesloch (Baden).** (Metall, Erz 39, 381 und 401, 1942.)

Aszendente Zufuhr sehr mäßig temperierter Lösungen von Zn, Pb, Fe, S und As. Ausscheidung gemengter Gele, aus denen durch Alterung und wahrscheinlich bakteriell beeinflußter Kristallisation die primären Erze Zinkblende und Pyrit hervorgingen. Dann Umlagerung zu dem sekundären Aggregat Zinkblende—Pyrit II und zu Bleiglanz durch aszendente Lösungen, die kein neues Erzmaterial brachten. [H. Schneiderhöhn, ebenda 40, Nr. 2, 1943, weist auf seine 1941 vorgetragene fast gleiche Deutung hin.] R. E. Lg.

Schneiderhöhn, H.-Freiburg i. B., **Mineraleinschlüsse in Erzmineralien.** (N. Jb. Mineral. Abt. A 1943, 1.)

Weiterer Ausbau eines von A. Neuhaus (1941) aufgestellten Systems von den älteren, gleichzeitigen und später in den Wirtskristall hineingelangten Einschlüsse. Der allgemeine Ausdruck „adsorptiver Einbau von Fremdbausteinen in ein Kristallgitter" wird von H. Seifert (1937) übernommen. — „Entglasungseinschlüsse" entstanden durch Kristallisieren von gemengten Gelen. Bei Sulfiderzen, die aus SiO_2-Gel entstanden, „zeigt der Quarz noch Kolloidtextur und wechsellagert mit gebändertem Chalzedon oder sogar mit Opal". „Das mikroskopisch sichtbare Freigold im Gangquarz wird schon lange (W. Lindgren 1933) als Gelentglasung eines goldhaltigen Kieselsäuregels aufgefaßt. Auch die Erzmikroskopie paßt zu dieser chemisch-experimentell durchaus belegten Ansicht". Feinkörnige bis hochdisperse Au- und Ag-Teilchen im Brauneisen der Eisernen Hüte goldhaltiger Sulfiderze sind zweifellos Entglasungseinschlüsse aus der Kristallisation edelmetallhaltiger Eisenhydratgele.

[Bei der Ausdehnung dieses Schemas auf die Nichterze wären auch die sehr langen, oft kolloiddünnen Fäden von Rutil in Quarzen zu behandeln. In wachsenden synthetischen Seignettesalzkristallen, die gewisse metallsalzhaltige Verunreinigungen enthielten, sah ich entsprechende Fäden, die ein wenig rascher als der Wirtkristall wuchsen und deren Enden deshalb zeitweilig herausragten. Hier liegt Syngenese und kein vorheriger Gelzustand vor. Ref.]

R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Pfankuch, E., und K. Hagenguth-Berlin-Dahlem, **Polarographische Untersuchungen über die Bindung von Schwermetallen an Proteine und Virusproteine.** (Biochem. Z. 313, 1, 1942.)

Verff. haben sich die Frage vorgelegt, ob Proteine wie Laktalbumin, Laktoglobulin, Ovalbumin, Serumalbumin und Serumglobulin und pflanzliche Virusproteine — die letzteren besonders infolge ihres hohen Nukleinsäuregehaltes — eine Entionisierung von Schwermetallen bewirken können und benutzen zur Feststellung auch geringer Affinitäten die polarographische Methode (Apparat von E. Leybolds Nachfolger). Hierbei hat sich gezeigt, daß die Reduktionsstufe der Mn- und Cu-Ionen im Polarogramm weder durch Laktalbumin noch durch Tabakmosaikvirus eine Verminderung erfährt, so daß eine durch etwaige Proteidbindung verursachte Herabsetzung der Konzentration dieser beiden Schwermetallionen ausgeschlossen werden kann. Ganz abweichend von diesem Befund hat sich bei Proteinzusatz zu komplexgebundenen Ferriionen (Eisenzitrat) eine beträchtliche Stufenverkleinerung ergeben. Die hierdurch nachgewiesene Bindung des Eisenkomplexes an Eiweiß ist insofern für das untersuchte Proteinpräparat charakteristisch, als sie mit größer werdendem Molekulargewicht des Proteins abnimmt. Es ist sogar eine gute zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen Eisenbindung und der aus den Molekulargewichten und den Achsenverhältnissen berechneten spezifischen Oberflächen der Proteine festzustellen, mit der Ausnahme, daß bei den TM-Viren a und b relativ mehr Eisen gebunden wird als seiner Oberfläche entspricht. Vermutlich ist diese nur geringfügige Mehrbindung auf den Nukleinsäuregehalt des Virusproteins zurückzuführen, sie vermag jedoch, da sie infolge des hohen Molekulargewichtes geringer ist als bei normalen Proteinen, nicht die Pathogenität des Virusproteins zu erklären.

Gegenüber Silberionen ist auf potentiometrischem Wege eine erheblich höhere Silberbindung beim Virus als beim gelben Ferment gefunden worden, worin ebenfalls ein Einfluß des Virusnukleotidgehaltes zu erblicken ist. Andererseits ist aus dem Unterschied der Silberbindung zwischen dem höchstmolekularen TM-Virus und dem durch normale Molekülgröße ausgezeichneten Phosphorproteid des Flavinfermentes ersichtlich, daß das nicht komplexe Silberion nicht nur an der Oberfläche gebunden wird, wie es zuvor für das viel größere Ion des komplexen Ferrizitrates nachgewiesen worden ist. Sch.

Wurm, H., und H. Rüger-Wiesbaden, **Untersuchungen zur Frage der Berylliumstaubpneumonie.** (Beitr. klin. Tuberk. 98, 396, 1942.)

Die von H. E. Meyer (ebenda 388) am Menschen beschriebene Erkrankung konnte durch Eintragung

des Staubes von Berylliumhydroxyd oder -sulfat (nicht aber des Silikats) in die Lunge auch bei Kaninchen erzeugt werden. R. E. Lg.

Lemke, O.-Berlin, **Asbestose und Lungenkrebs.** (Arbeitsschutz **1943**, Nr. 1, III 8.)

Zuerst treten Belästigungen dadurch auf, daß sich die Asbestnadeln in die Haut der Hände arbeiten und Asbestwarzen erzeugen. Auch an den Schleimhäuten der Augen, Nase, Rachen, Kehlkopf zeigt sich entzündliche Reizung. Meist erfolgt Gewöhnung hieran.

Nach einigen Jahren tritt bei den Asbestarbeitern quälender Husten ein. Der in den Atmungswegen gebildete Schleim ist sehr zähe. In ihm finden sich die sogenannten Asbestkörperchen. Ein Asbestfaden, umgeben von einem organischen Überzug, der mit Blutlaugensalz die Eisenreaktion gibt. [Gerbung durch Ferrieisen, entsprechend der Jägerschen Al-Gerbung? Ref.]

Die sich immer feiner aufteilenden Bauelemente der Lunge (Lobuli, Acini, Alveolen und ihre Zwischenräume) sind durch Bindegewebe getrennt. Mit der Atmung gelangen Asbestnadeln bis in die Alveolen und werden ins Bindegewebe gepreßt. Es ist noch strittig, ob SiO_2 in Lösung geht und Neubildung von Bindegewebe veranlaßt, oder ob die Lungenfibrose bedingt ist durch eine mechanische Reizung. — Asbestose kann Ursache von Lungenkrebs sein. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Linke, F.-Frankfurt a. M., **Kondensationskerne im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht.** (Naturwiss. **31**, 230, 1943.)

Um mit einiger Gewißheit Kerne auf die nur 0,05 mm großen Objektträger zu bekommen, wurde die Nebelkammer unter 20facher Erneuerung der Luft bis zu 200mal expandiert. Die danach aus Stadtluft zu erwartenden 10 Kerne wurden im Mittel gefunden. Bei 30000facher Vergrößerung zeigen sich Teilchen von 50 bis 200 $m\mu$ Durchmesser. Der lockere Aufbau macht verfilzte Haufen hauptsächlich organischer Moleküle wahrscheinlich. Neben diesen amorphen Teilchen wurden auch hexagonale Kristalle gefunden. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Schweinitz, H. D. Graf v., und G. Wassermann-Frankfurt a. M., **Korrosionsschutz von Zink und Zinklegierungen mit metallisch blanker Oberfläche.** (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 750, 1942.)

Die Prüfung erfolgte gegen künstliches Meerwasser, Wasserdampf von 95° C und in freien Witterungsprüfungen an der Wesermündung und in Frankfurt. — Eine gewisse Verbesserung wird nach dem modifizierten Bauer-Vogel-Verfahren (M.B.V.) durch sodahaltiges Chromat erzielt. Das Aufbringen von Sulfidschichten hat keinen Zweck. Durch Tauchen in verdünnte Wasserglaslösung und nachheriges Antrocknen bei 100—120° C wurde eine erhebliche Verbesserung ohne Veränderung der Farbe des Metalls erzielt, insbesondere nach vorheriger Politur. Dies gilt auch für Al-haltige Zn-Legierungen. Korrosionsschutz gegen saure und alkalische Lösungen wurde dabei nicht erreicht. Pr.

Voss, K.-Berlin, **Korrosionsschutz auf Zink und Zinklegierungen durch nichtmetallische, anorganische Deckschichten.** (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 754, 1942.)

Die beste Schutzschicht wurde in einem chromathaltigen Elektrolyten nach DRP. 722921 von Siemens & Halske A.G. bei anodischer Schaltung gefunden. Härte und Verschleißfestigkeit sind besser als bei nach dem Tauchverfahren hergestellten Chromat-Schutzschichten, aber weniger gut als nach dem Eloxal-Verfahren. Die anodischen Chromat-Schutzschichten sind porös und nehmen Fette usw. begierig auf, ebenso Lacküberzüge. Pr.

Koch, L.-Berlin-Siemensstadt, **Schutz der Feinzinklegierungen vor interkristalliner Korrosion durch galvanische Verzinkung.** (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 757, 1942.)

Feinkörnige Zinkniederschläge von 20—30 μ Dicke schützen das Metall gegen interkristalline Korrosion am besten. Grobkörnige Niederschläge müssen, um zu schützen, dicker sein und zweckmäßig nachträglich poliert werden. Weitere Verbesserung ergibt sich durch darauf folgendes Tauchen in Chromat. Die galvanische Verzinkung gibt besseren Schutz als Tauch-Chromatisierung mit nachfolgender Lackierung. Pr.

Arndt, K.-Berlin, **Die Korrosion des Zinks im Braunsteinelement.** (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, 762, 1942.)

„In den Elementen wird mehr Zink verbraucht, als ihrer Stromleistung entspricht, weil auch ohne Stromentnahme das Zink und der Depolarisator Mangandioxyd mit dem Elektrolyten sich chemisch umsetzen." Gefährlich ist besonders der ungleichförmige Angriff des Zinks, der zu einer Durchlöcherung der Zinkblechbecher führt. Nicht nur Verunreinigungen von Fe und Cd führen zu Störungen, sondern auch physikalische Gefügeunterschiede. Störstellen im Kristallgitter, „aktive Stellen", sind in jedem Fall gefährlich. Elektrolytzink mit grobem, beim Walzen zertrümmerten Kristallgefüge wurde ungleichmäßig und stark angegriffen, ein mit besonderer Sorgfalt vorbehandeltes Spezialzinkblech verhielt sich vorzüglich, dürfte aber für diesen Verwendungszweck zu teuer sein. Verquicken (Hg-Behandlung) bietet keine sichere Gewähr für bessere Haltbarkeit. Vorsichtige und angemessene mechanische und Wärmebehandlung des Zinkblechs wirken sich am günstigsten auf die Lebensdauer der Elemente aus. Pr.

Schmidt, R. W., **Über Wachstums- und Abbauformen von Wolframkristallen, insbesondere über den Gleichstromeffekt.** (Z. Physik **120**, 69, 1942.)

Glühlampendrähte, die neu einen sehr grobkristallinen Aufbau zeigen, werden während des Betriebes, vor allem bei Gleichstrom, rekristallisieren. An einer Reihe von Mikrophotographien zeigt der Verf., daß dabei regelmäßige Stufen entstehen, deren Abstand um so größer ist, je höher die Glühtemperatur war. Es wird nachgewiesen, daß diese Rekristallisation vor allem auf Wolfram-Ionen zurückgeht, die auf der Drahtoberfläche unter dem Einfluß der angelegten Spannung wandern. Von anderen Autoren wurde gefunden, daß bei den in Drahtspitzen auftretenden sehr hohen Feldstärken Wolfram-Ionen schon bei bedeutend niederen Temperaturen abwandern können.

Im Gegensatz zu der Deutung anderer Autoren ergeben genaue Untersuchungen des Wachstums von W-Kristallen, daß als Wachstumsendform das Rhombendodekaeder erscheint. Dies entspricht auch der

Annahme, die man seit den grundlegenden Arbeiten von Stranski und Mitarbeitern macht, daß ähnlich wie bei dem sorgfältig untersuchten Zink und Kadmium auch bei anderen Metallen für die Kristallgleichgewichtsform im wesentlichen die erstnächsten Gitternachbarn maßgeblich sind. Verf. bestätigt durch eigene Beobachtungen an Drähten die früher (1924) von B. Schmidt an W-Kugeln ausgeführten Ätzversuche. In alkalischer Kaliumferrizyanidlösung bilden sich in (100)-Bereichen Ätzgrübchen, die sich als Rhombendodekaedergrübchen erweisen. Versuche, die in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung vor mehr als 15 Jahren durchgeführt wurden, bei denen man Wolfram auf Einkristallkörpern aus der Dampfphase aufwachsen ließ, zeigten, daß als Wachstumsendform der W-Einkristallkugel ein bis auf geringe Störungen an den Ecken vollkommenes Rhombendodekaeder entstand. Die Auf- und Abbauerscheinungen an W-Glühdrähten werden untersucht. Der sog. Gleichstromeffekt beruht auf einer Wachstumserscheinung, die durch die Oberflächendiffusion der W-Ionen in Richtung des elektrischen Feldes oder eines Temperaturgefälles ermöglicht wird. Die charakteristische Stufenbildung wird bei Wechselstromheizung nur an den Halterungsstellen, d. h. bei einem Temperaturgefälle beobachtet. Es ist wahrscheinlich, daß bei den die Stufen aufbauenden Flächen Rhombendodekaederflächen vorhanden sind. Der Aufbau ist aber verwickelt, und es treten bei der Zahnung nicht nur Flächen einer Art auf.

Es wird auf den Zusammenhang mit den Beobachtungen von Müller und Benjamin und Jenkins über die Wanderung von W-Ionen unter dem Einfluß äußerer elektrischer Felder hingewiesen, die schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen einsetzt. Diese Oberflächenwanderung von Metallionen auf dem eigenen Gitter beobachtet man auch bei anderen Metallen. G. Haase.

Piontelli, R.-Mailand, **Über die Wirkung des Antimons als Inhibitor der Lösung des Eisens in den Säuren.** (Ric. Scient. **13**, 139, 1942.)

Die Schutzwirkung des Antimons in bezug auf die Lösung des Eisens in konzentrierter Salzsäure beruht auf der Abscheidung einer sehr dünnen, aber lückenlosen und sehr stark anhaftenden Antimonschicht, und weist einige eigenartige Eigenschaften auf. Sie ist von der gesamten Antimonkonzentration abhängig im Sinne, daß unter einer gewissen Konzentration die Antimonabscheidung sehr groß und schwammig wird, während das Eisen in Lösung geht. Diese Konzentrationsschwelle ist ihrerseits von der Säurekonzentration abhängig. Die Schutzwirkung bleibt noch während einer gewissen Zeit, nachdem die Metallproben aus der Antimonlösung gehoben und mit antimonfreier Säure gewaschen worden sind. Die beobachteten Tatsachen werden auf Grund elektrochemischer Theorien gedeutet. A. Mi.

Quartaroli, A.-Pisa, **Kombinierte Wirkung von Wasser und Luft auf metallisches Kupfer und Bildung von Schutzfilmen für Kupfer.** (Ann. chim. appl. **32**, 199, 1942.)

Durch kombinierte Wirkung von Luft und Wasser auf metallisches Kupfer wird Cu_2O gebildet, das zum Teil durch die Kohlensäure der Luft in Cu_2CO_3 umgewandelt wird. Kupferoxyd wird dagegen von Kohlensäure nicht angegriffen, so daß ein durch Einwirkung von Bichromat gebildeter Kupferoxydfilm diesen Angriff auf metallisches Kupfer merklich zurückdrängt. A. Mi.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Tavasci, B.-Mailand, **Hydratation des gebrannten Gipses.** (Chim. e ind. **24**, 309, 1942.)

Bei der Hydratation des Gipses während des Festwerdens hat man bis heute geglaubt, daß sie sich so vollzieht wie in einer Lösung mit einem großen Wasserüberschuß. Die mikroskopische Beobachtung im reflektierten Licht von Proben, die durch Kneten des gebrannten Gipses in ähnlichen Bedingungen, wie sie in der Praxis vorkommen, hat dagegen gezeigt, daß die physikalische Struktur des festgewordenen Gipses nicht in einer Textur von nadelförmigen Gipskriställchen, sondern in einem Aggregat von körnerförmigen Kriställchen, wie sie bei der Erstarrung einer geschmolzenen Masse mit nur einem Bestandteil sich bildet, besteht. A. Mi.

Lehmann, H.-Dresden, **Keramische Rohstoff-Fragen der Gegenwart.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **24**, 22, 1943.)

Hinweis auf die Haldensande, die wegen ihres geringen spezifischen Mahlwiderstandes zur Erreichung eines bestimmten Feinheitsgrades fast nur die Hälfte der Energie wie Kristallquarz erfordern. Außerdem erfolgt die notwendige Umwandlung in Cristobalt schon bei niederer Temperatur.

Die Verwendung von Tonen in Seifen und ihren Ersatzmitteln hat ein solches Ausmaß erreicht, daß eine Verwendung solcher Tone, die für die Keramik wichtiger sind, verhindert werden muß. Die Seifenindustrie findet unter den anderen noch genügend brauchbares. R. E. Lg.

Zschacke, F. H.-Höhr-Grenzhausen, **Über das Verhalten des Asbestes bei höheren Temperaturen.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **24**, 88, 1943.)

Die Plastizität des Tons oder Kaolins ist an die OH-Gruppen bzw. an das Kristallwasser gebunden. Beim Erhitzen auf 400 bis 500° C verschwindet sie. Nach der Ähnlichkeit der Strukturformeln des Kaolins und des Serpentinasbestes sollte man ein ähnliches Verhalten beider erwarten. Allerdings besitzt Asbest keine plastischen Eigenschaften im Sinne der Tone, aber eine Eigenschaft, welche der Plastizität im übertragenen Sinne sehr nahe kommt. In Wasser aufgeschwämmter zerfaserter Serpentinasbest bleibt lange schweben und erfüllt durch eine Art Quellung den ganzen Raum. Bei der Herstellung von Filtern durch Anschwemmung, bei der Herstellung von Papier, Pappe und Zementplatten daraus im Holländer nützt man diese Eigenschaft aus. Hocherhitzter Asbest zeigt diese Eigenschaft nicht mehr. Der kristallwasserarme Hornblendeasbest entbehrt sie gewöhnlich schon im unerhitzten Zustande. Es werden jedoch hier zwei Asbestarten beschrieben, die bei einem Kristallwassergehalt von nur 4,4 bzw. 7,2 Proz. Kristallwasser eine auffallend große Aufschlämmbarkeit zeigen. R. E. Lg.

Botwinkin, O. K., **Über den glasartigen Zustand.** (Glastechn. Ber. **20**, 355, 1942.)

Ansicht, daß es ohne einen Beginn von Entglasung bei der Abkühlung der Schmelze nicht abgehen könne. Die Kristallite bleiben allerdings sehr klein bei Schmelzen, die aus stark assoziierten Molekülen bestehen. Bei Silikatgläsern sind neben solchen von γ-Tridymit und β-Cristobalit noch solche von Natriumdisilikat und Devitrit zu erwarten, in Borsilikatgläsern ohne SiO_2-Überschuß solche von Natriummetaborat. [Was bei Smekal die Störungen des Gitters sind, das sind bei den „Realgläsern" die Ausbildungen von Gitterstellen. Ein „Idealglas" soll also nicht zu finden sein. Ref.] R. E. Lg.

Beyersdorfer, P.-Reichenbach O. L., **Studien über das Aventuringlas.** (Glastechn. Ber. **21**, 1, 1943.)

Eine größere Anzahl von Mikroaufnahmen zeigt die Kristallformen des metallischen Kupfers, die sich in diesem Schmelzglas durch Reduktion einer vorher molekulardispers gewesenen Kupferverbindung gebildet haben. [In den sehr reichen geschichtlichen Vorbemerkungen fehlt ein Aufsatz, den ich in meiner „Kolloidchemie von 1843" erwähnte.] Im Chromaventurin finden sich Kristalle von Cr_2O_3, im Chromeisenaventurin Mischkristalle von Cr_2O_3 und Fe_2O_3. Unter anderen Versuchsbedingungen kommt im Kupferaventurin auch Cu_2O vor. Für das Entglasungsproblem sind die Mikroaufnahmen des Cristobalits wertvoll. R. E. Lg.

Kohlschütter, H. W., und H. Schifferdecker, **Chemie der α-Fe_2O_3-Farben.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1673, 1943.)

Die optischen Eigenschaften des rhomboedrischen Eisen-III-oxyds (α-Fe_2O_3) lassen einen weiten Spielraum für die Farbe pulverförmiger Präparate dieser Verbindung zu. Ein einzelnes, sehr dünnes und senkrecht zur c-Achse beobachtetes Eisenglimmerblättchen zeigt im durchfallenden Licht Pleochroismus. In der Richtung des orientierenden Strahls ist es bräunlich, in der Richtung des außerordentlichen Strahls gelblich-rot. Das Reflexionsvermögen der Kristalloberfläche ist bei der anisotropen Substanz richtungsempfindlich. Unterschiede der Teilchengröße und Form bewirken, daß sich die Effekte der Reflexion und Absorption verschieden überlagern. Umgekehrt sind Unterschiede im Farbton empfindliche Hinweise auf die Teilchengestalt. Das kann zur Untersuchung der Reaktionsfolge FeIII-Salz → FeIII-Hydroxyd-α-Fe_2O_3 benutzt werden.

Bei der Herstellung dieser wirtschaftlich so bedeutsamen Farben hat man sowohl Kristallisations- wie Rekristallisationsvorgänge an Eisenoxyd wie auch Fällungsreaktionen benutzt, die zu Vorstufen des Oxyds, z. B. zu Hydroxyd führen. Wenn α-Fe_2O_3 aus Hydroxyd entsteht, kann auch die Struktur des letzteren die Kristallisation und damit die Farbe des Oxyds beeinflussen. Das gilt besonders für die Fällung des Hydroxyds aus SO_4''-haltigen Lösungen. Die neueren Versuche mit NO_3'-haltigen Lösungen zeigen, daß verschiedene Reaktionswege vom gelösten neutralen Eisensalz zum Hydroxyd führen: a) unmittelbare Fällung des letzteren, b) mit löslichen basischen Eisensalzen als Zwischenglied, c) Fällung schwer löslicher basischer Eisensalze und topochemische Umsetzung der festen Stoffe zu Hydroxyd. So entstehen strukturell verschiedene Hydroxyde, bei deren Entwässerung die Kristallisation des α-Fe_2O_3 verschieden stark gehemmt ist. R. E. Lg.

d) Photographie.

Meidinger, W., **Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatine-Emulsionen. VI. Masse des photolytisch gebildeten Silbers in Abhängigkeit von der Temperatur und der Intensität.** (Physik. Z. **44**, 1, 1943.)

An Agfa Kine Positiv- und Agfa Röntgen-Superrapid Film wird die Menge des photolytisch gebildeten Silbers bei Temperaturen zwischen —120 und +20° C, wechselnden Intensitäten bei einer Wellenlänge von 436 mμ gemessen, und gefunden, daß 1. die Quantenausbeute mit fallender Temperatur stark abnimmt, 2. daß die Ausbeuten zunächst von der Intensität unabhängig sind, und erst bei sehr stark ansteigender Intensität abzufallen beginnen. Es besteht ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Lichtausbeute und der reziproken Temperatur. Ein weiterer Überblick zeigt, daß im Temperaturgebiet zwischen —185° C und Zimmertemperatur sich die einfallende Energie unter folgende Prozesse je nach Temperatur aufteilt: Photolyse, Wärme und Fluoreszens der Halogensilberschicht. K. Hoffm.

g) Kautschukchemie.

Anonym, **Regenerativkautschuk.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 235, 1942.)

In der ausführlichen Übersicht über die Herstellung und Verwendung des Regenerativkautschuks werden zunächst die verschiedenen Verfahren, wie das Alkali-, Säure-, Heißdampf-, Bemelmans- und Lösungsverfahren beschrieben. Daran anschließend wird auf die Bedeutung der Azeton- und Chloroformlöslichkeit als Kontrolle zur Erzeugung eines gleichbleibenden Erzeugnisses hingewiesen und die physikalischen Prüfmethoden aufgezählt. Zum Abschluß werden die gebräuchlichsten Verwendungsarten, wie zur Herstellung von Autoreifen, Elektroisolation und Schuhfabrikation aufgeführt und in Tabellen die hierzu gebräuchlichsten Mischrezepte mit den Eigenschaften der so erzeugten Vulkanisate zusammengestellt. H-J. Orthmann.

Le Bras, J., **Über die Verwendung des Wortes „Kautschuk".** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 243, 1942.)

In einer Betrachtung über die Terminologie des Kautschuks und plastischen Massen wird die Bezeichnung „Synthetischer Kautschuk" für den Kunstkautschuk verworfen, da der Begriff synthetisch nur auf einen Stoff anzuwenden sei, der künstlich hergestellt, von gleicher Konstitution wie das natürliche Erzeugnis sei. Dies trifft im Falle des Kautschuks nicht zu. Aus diesem Grunde wird der Name „Elastomer" vorgeschlagen, da er die Haupteigenschaft der künstlichen Kautschuke, ihre Elastizität, zum Ausdruck bringt. H-J. Orthmann.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Ginzel, **Sonderpeche.** (Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. **43**, 10, 1943.)

Dem Teerpech können die besseren plastischen Eigenschaften des Erdölbitumens gegeben werden, wenn man den Gehalt an Gerüstbildnern und die Viskosität der öligen Anteile erhöht. Der kristalline Anteil, welcher zu dem plötzlichen Erweichen beiträgt, sollte möglichst in die amorphe Form übergeführt werden. Die bekannten Behandlungen mit S, Cl_2, O_2 oder $ZnCl_2$ kann zu den erstrebten Vernetzungen führen. Durch Polymerisation hochschmelzend gemachte Teerpeche können durch kristallarme und viskoser gemachte Steinkohlenteeröle zu Weichpechen gefluxt werden. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Malquori, A., und G. Borzini-Rom, **Kupfer-Bentonit als Schädlingsbekämpfungsmittel.** (Ric. Scient. **13**, 459, 1942.)

Die chemischen, physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften verschiedener Schädlingsbekämpfungsmittel werden untersucht. Man bekommt solche Präparate durch Bentonit mit Cu''-haltigen Lösungen, so daß das Kupfer in austauschbarer Form auf dem Ton fixiert wird. Wegen der ursprünglichen Alkalinität des Tons ist das gesamte fixierte Kupfer,

etwa 3 Proz., nur zum Teil austauschbar, während der Rest als basisches Salz anwesend bleibt. Die kolloiden Eigenschaften des natürlichen Bentonit bleiben jedoch unverändert.

Die schädlingsbekämpfende, im Laboratorium mit der Mc Callan-Methode geschätzte Wirkung der Mischungen auf Kupfer—Bentonit-Grundlage wird durch Zusatz von organischen Oxysäuren und deren Salze erhöht. Sie nähert sich der Wirkung von Präparaten mit viel größerem Kupfergehalt. Sie wird durch die kolloiden Eigenschaften des Bentonits begünstigt. Durch getrennten Nachweis der Cu··-Ionen (Austausch mit NaCl) und der kupriorganischen Komplexe (mit Salzen der Zitronensäure oder mit Ammoniumtartrat) wird bestätigt, daß in bezug auf die pilztötende Wirkung die Cupri-Ionen aktiver als die cupriorganischen Komplexe sind. A. Mi.

q) Kunststoffe.

Halls, E. E., **Metallschutz durch Kunstharzfolien und Filme.** (Plastics **6**, 141, 1942.)

10 verschiedene Kunstharze (Zellulose und Abkömmlinge, Polymethakrylate, Polystyrol, Polyvinylchlorid und Phenolharz) werden auf ihre Feuchtigkeitsbeständigkeit untersucht und festgestellt, wie sich ihre Abmessungen beim Eintauchen in Wasser und Lagern bei 60° C verändern. Die Ergebnisse sind in Diagrammen zusammengestellt. Als Ordinate dient die prozentuale Längenänderung und als Abszisse die Versuchszeit (bis zu 100 Tagen). Es zeigt sich, daß Polystyrol und Polymethylmethakrylat am feuchtigkeitsbeständigsten sind.

H-J. Orthmann.

Klant, H.-Ludwigshafen, **Die Ausrüstung einer Kunststoffwerkstatt für die Verarbeitung von Vinidur und Oppanol.** (Kunststoffe **32**, 307, 1942.)

Es wird die zweckmäßigste Ausrüstung einer Werkstatt für die Verarbeitung von Oppanol und Vinidur zum Bau von Leitungen, Apparaten und Maschinen beschrieben. Die Anforderungen, die an die Bearbeitungsgeräte wie Drehbänke, Sägen und Fräsen zu stellen sind, werden klargelegt.

H-J. Orthmann.

Gastrow, H.-Zerbst, **Spritzgußformen für tiefe Teile.** (Kunststoffe **32**, 311, 1942.)

In Fortsetzung der Arbeit aus Heft 9, **32**, 274, 1942, in der über die Gestaltung von Spritzgußformen für flache Teile berichtet wurde, wird weitergehend die Konstruktion der Formen für tiefe Teile klargelegt. H-J. Orthmann.

Weprek, H.-Preßburg, **Die Vermassung der Werkzeichnungen für Kunststoffpreßformen und Spritzpreßformen.** (Kunststofftechn. u. Kunststoffanwendg **12**, 150, 1942.)

Die bisher gebräuchliche Methode der Maßangabe an Kunstharzpreßformen gibt leicht zu Fehlern Anlaß, denn die Formen sind beim Gebrauch keiner gleichmäßigen Abnutzung unterworfen und weiterhin unterliegen die aus härtbaren Kunstharzen hergestellten Teile der Schwindung. So sind die Formtoleranzen je nach den Maßgruppen verschieden zu behandeln. Manche Preßformflächen werden nach der Herstellung noch nachgearbeitet, gehärtete Teile müssen eingeschliffen werden. Es muß daher bei der Vermaßung nicht nur das Schwindmaß der herzustellenden Gegenstände, sondern auch diese Formfaktoren berücksichtigt werden, damit die Form möglichst lange maßrechte Teile liefert. An Hand von Zeichnungen wird die Vermassung einer Form durchgeführt und eine Tabelle veröffentlicht, die eine Formel der anzuwendenden Toleranzen für jede Formfläche gibt. H-J. Orthmann.

Helbig, E., und H. Pimishofer-Großdubrau, **Der Abquetschrand bei Preßwerkzeugen.** (Kunststofftechn. u. Kunststoffanwendg **12**, 158, 1942.)

An Hand einiger Skizzen werden die Vor- und Nachteile des stehenden und liegenden Preßgrates diskutiert. Zur Erzielung eines sauberen und wenig nachzubearbeitenden Preßstückes wird eine Kombination des stehenden mit dem liegenden Grat vorgeschlagen. Er hat sich bereits bei vielen Preßformen bewährt und gibt bei Verwendung von Preßmassen des Types T und Z ein gratfreies Preßteil.

H-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Metallkeramik. Von Dr. Franz Skaupy, a.-pl. Prof. an der Universität Berlin, unter Mitwirkung von Dr. Erna Hoffmann. VIII, 250 Seiten, mit 99 Abbildungen. (Berlin 1943, Verlag Chemie.) Preis brosch. RM 12.—.

Die Metallkeramik von F. Skaupy liegt nunmehr in der 3. Auflage vor. Diese unterscheidet sich von den vorhergegangenen entsprechend der Entwicklung des Gebietes nicht nur durch einen inhaltmäßig sehr vermehrten Umfang, sondern auch durch einen notwendig gewordenen Übergang von einer mehr skizzenhaften Darstellung zu einer umfassenden Bearbeitung.

Die Einleitung des Buches löst die hier besonders wichtige Aufgabe, den Leser in Kürze aber in kritischer Weise an die Zielsetzung der Metallkeramik und ihre grundsätzlichen Möglichkeiten heranzuführen. Im allgemeinen Teil werden zunächst die Metallpulver, ihre Herstellung, Eigenschaften und Beurteilung gebracht. Dann folgen die allgemeinen Grundlagen über die Herstellung der Metallkörper aus Pulvern ohne Bindemittel, mit Bindemitteln und ihre Eigenschaften. Auch die allerneuesten Arbeiten sind hier schon berücksichtigt. Im speziellen Teil, der nicht ganz die Hälfte des Buches umfaßt, werden behandelt die hochschmelzenden Metalle, die Sinterhartmetalle, die Metalle der Eisengruppe, Metalle mit Schmelzpunkten unter 1300°, Kohlenstoff, Silizium, Bor und Karbide und dann einige zweckbestimmte Gruppen, nämlich Lagermetalle, poröse Körper, Kontaktbaustoffe u. a. m. Den größeren Teil der speziellen Darstellung nehmen in Skaupys Buch die erstgenannten 3 Gruppen ein. Besonderer Wert ist auf die Mitteilung patentmäßiger Zusammenhänge gelegt, am Schluß findet sich auch noch ein besonderes Patentverzeichnis.

Überall geht die Darstellung ins einzelne, indem sie den Originalarbeiten sich weitgehend anpaßt. Dies muß als besonderer Vorteil bei der Benutzung des Buches von jedem empfunden werden, der auf dem Gebiet selbst arbeiten will. Daß diese Methode, die auch die Objektivität fördert, keinen Verzicht auf Originalität durch den Verfasser bedeutet, ist bei einem Autor, der selbst so grundlegend und bahnbrechend an der Entwicklung des Gebietes gearbeitet hat, selbstverständlich.

Es ist also dem Verfasser sehr zu danken, daß er sich der Mühe einer Neugestaltung seines Buches unterzogen hat. Diese Arbeit und die damit gleich-

zeitig erfolgte Zusammenfasung seiner eigenen Erfahrungen wird die weitere Entwicklung auf das wirkungsvollste unterstützen.

F. Sauerwald (Berlin).

Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe. Von Dr. Richard Kieffer und Dr. Werner Hotop. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Band 9.) 8°. IX, 403 Seiten, mit 244 Abbildungen. (Berlin 1943, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 27.—, geb. RM 28.20.

Aus der Tatsache, daß heute ein Buch von 400 Seiten, von denen keine zuviel ist, über Metallkeramik geschrieben werden kann, geht besonders eindringlich die Entwicklung des Gebietes hervor. Der Leser wird mit gleichzeitigen kurzen Definitionen über den Weg der geschichtlichen Entwicklung in das Thema eingeführt. Dann folgt im ersten Teil die Beschreibung der Metallpulver und ihrer Eigenschaften sowie die Technologie der Herstellung von Metallkörpern aus Pulvern. In diesem Teil ist von besonderem Interesse die Mitteilung einer Reihe von Abbildungen von technischen Vorrichtungen, so daß der Leser sich ein Bild davon machen kann, in welchen Dimensionen sich die Fertigung in der Metallkeramik abspielt. Der zweite Teil bringt die wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie auf 80 Seiten.

Bei dieser Darstellung zeigt sich ganz besonders deutlich, von wie großer Bedeutung bei der wissenschaftlichen Behandlung besonders eines sich entwickelnden Gebietes die Innehaltung genauer Begriffsfestsetzungen ist, damit auch der zunächst fernerstehende nicht in Verwirrung gerät. Wenn wie hier die Begriffsfestsetzungen ausführlich erfolgen und in sich geschlossen sind, so ist dies anzuerkennen. Darüber hinaus möchte der Berichter bei dieser Gelegenheit aber noch ganz allgemein eine Lanze für einen möglichst geringen Wechsel in den Namen- und Begriffsfestsetzungen innerhalb eines ganzen Fachkreises brechen. Wenn einmal ein Begriff geprägt ist, gegen den vom Standpunkt des Sprachgebrauches nichts einzuwenden ist und der im Laufe der Weiterentwicklung eindeutig bleibt, dann lasse man diesem das historische und das Gewohnheitsrecht. Eine Namensänderung ist dann geboten, wenn durch Feststellung neuer Zusammenhänge eine Begriffsfestsetzung nicht mehr eindeutig bleibt, dann schaffe man für die neue Tatsache einen neuen Namen. Die Befolgung dieser einfachen Regel würde viel unnötige Arbeit ersparen.

Im dritten Teil werden gesinterte Metalle nach einer Aufgliederung nach dem periodischem System besprochen, wobei das grundsätzlich wichtige die Hauptrolle spielt. Die Sinterwerkstoffe, die technisch besondere Bedeutung erlangt haben, sind hier jedoch nicht behandelt, sondern einem vierten Teil vorbehalten. In diesem finden sich auch wieder eine große Menge von Bildern aus dem Fertigungsprozeß, deren Ausstattung durch den Verlag die bekannt vorzügliche ist. Zum Schluß findet sich ein sehr eindrucksvoller Ausblick auf die Entwicklung, der besonders wertvoll deshalb ist, weil die Verfasser auf Grund ihrer eigenen Kenntnis auch vor übersteigerten Erwartungen in kritischer Weise warnen, die man von der weiteren Entwicklung haben könnte und die letztere nur gefährden.

So ist die Neuerscheinung über das Sintern von Metallen in jeder Weise zu begrüßen, da sie, ganz abgesehen von der eigenen Leistung der Gestaltung, schon bei ihrem Umfang in mehrfacher Weise die bestehenden Darstellungen sehr glücklich ergänzt.

F. Sauerwald (Berlin).

Die industrielle Chemie und ihre Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau. Nach 25 Vorlesungen an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt a. M. Von Prof. Dr. ing. e. h. Albrecht Schmidt. 2. Auflage bearbeitet in Gemeinschaft mit dem Verfasser von Prof. Dr. Kurt Fischbeck. 8°. XXXI, 826 Seiten. (Berlin 1943, Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 12.—.

Schon die erste Auflage des vorliegenden Buches erregte mit Recht ein gewisses Aufsehen, und der Referent erinnert sich, ebenfalls mit besonderem Interesse das Buch in die Hand genommen zu haben. Denn im Gegensatz zu der üblichen Abstreifung aller persönlichen und nicht „rein sachlichen" Elemente in einem chemischen Werke, ist die „Industrielle Chemie" von Schmidt ausgezeichnet nicht nur durch einen ausführlichen Einbau der industriellen Chemie in das wirtschaftliche, soziale, politische Weltbild und durch eine Geschichte dieses Weltbildes, sondern darüber hinaus durch eingehende Erörterungen psychologischer und wissenschaftstheoretischer Fragen, wie etwa der Frage, ob das technische Erfinden eine erlernbare Kunst ist. Der Verfasser hat selbst fast 5 Jahrzehnte mitten in der Entwicklung der industriellen Chemie gestanden, und mehr als nur rein chemische, technische und wirtschaftliche Dinge beobachtet. An eigenen oder in nächster Nähe sich abspielenden Erlebnissen hat er Voraussetzungen und Regeln erkennen und ableiten können, z. B. auch über derartig persönliche oder psychologische Fragen wie über die Möglichkeit einer „Kunst des Erfindens". Gewiß, „The art of scientific discovery" ist der Titel eines 648 Seiten langen Buches, das schon im Jahre 1878 erschienen ist, und das G. Gore, den einzigen bekannt gewordenen „Schüler" Faradays, zum Verfasser hat. Wesentliches über diesen Gegenstand findet sich auch beispielsweise in den Schriften von Wilhelm Ostwald, die dem Verfasser anscheinend auch unbekannt geblieben sind. Trotzdem sind die aus eigenen Erfahrungen des Verfassers auf dem immer wieder faszinierenden Spezialgebiet der industriellen Chemie herausdestillierten Schlüsse wertvoll und unmittelbar überzeugend.

Sehr bemerkenswert ist ferner die Vollständigkeit und Zuverlässigkeit des fachwissenschaftlichen Kernes des Buches, der auch umfanggemäß den Hauptteil ausmacht. Der Bearbeiter der 2. Auflage, K. Fischbeck, hat keine Mühe gescheut, die wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und technischen Angaben zu ergänzen und auf den heutigen Stand zu bringen. Der Referent ist bei Stichproben mehrfach überrascht gewesen von der Genauigkeit, der kritischen Auswahl und der Sachverständigkeit der Angaben in Einzelgebieten, über die er selbst näher Bescheid wußte.

Das Buch eignet sich in seltenem Maße als Geschenkwerk für jeden jungen Menschen, der wissen möchte oder wissen soll, was industrielle Chemie bedeutet. Es sollte in keiner Schul- und Werk-Bibliothek fehlen. Denn nicht zum wenigsten ist es mit jener echten, unaffektierten Begeisterung geschrieben, an der sich junge Hirne und Herzen, in denen der Keim für die „Chemie im Großen" vielleicht noch schlummert, ebenfalls zu entzünden vermögen. Solche Bücher sind selten.

Wo. O.

Taschenbuch der angewandten Geophysik. Von H. Reich und R. v. Zwerger. 407 Seiten, mit 174 Figuren und 8 Tafeln. (Leipzig 1943, Akademische Verlagsgesellschaft, Becker und Erler Komm.-Ges.) Preis RM 38.—.

Die angewandte Geophysik ist als „Wissenschaft" und als handwerksmäßig geübte „Praxis" kaum 20 Jahre alt. Wegen der großen Bedeutung beim

praktischen Aufsuchen von nutzbaren Bodenschätzen ist die Entwicklung der angewandten Geophysik so stürmisch vorangeschritten, daß eigentlich alle Darstellungen, die länger als 5 bis 10 Jahre zurückliegen, den derzeitigen Verhältnissen nicht mehr voll gerecht werden. Dazu kommt, daß viele wertvolle Einzelbeiträge an verschiedenen Stellen veröffentlicht sind, und vieles Sonderwissen nur den erfahrenen Praktikern hinreichend bekannt ist.

Das Bedürfnis für neuere zusammengefaßte Darstellungen zeigt sich in dem fast gleichzeitigen Erscheinen ähnlicher Bücher und von Einzeldarstellungen verschiedener Teilgebiete. In dem vorliegenden Taschenbuch sind von 11 Bearbeitern die vornehmlich physikalisch gegebenen Konstanten und Grundlagen der angewandten Geophysik dargestellt. Die durch die vielen Mitarbeiter fast selbständig eintretende uneinheitliche Bearbeitung der einzelnen Teilgebiete ist hinreichend durch eine geschickte und eingehende Darstellung wieder ausgeglichen.

Im Teil A werden auf $^1/_8$ Umfang des Buches mathematische Konstanten, Zahlen und Formeln gegeben (R. v. Zwerger, K. Sellien). Da heute solche gute und reichhaltige Zusammenstellungen vorliegen, wäre zu prüfen, ob man diesen Raum nicht besser für entsprechende geologisch-lagerstättenkundliche Unterlagen oder für die Wiedergabe von anschaulichen praktischen Meßbeispielen benutzen könnte. Beides würde dieses Buch als Ganzes stark bereichern, zumal die beiden Herausgeber hier recht erfahrene Fachleute sind. Die Tabellen für die verschiedenen physikalischen Gesteinskonstanten (H.-J. Schoene, H. Reich, M. Rössiger, F. Hallenbach, J. N. Hummel, H. Israel) stellen eine wertvolle Zusammenstellung des zum Teil recht verstreuten und wenig bekannten Konstantenmateriales dar. Der Beitrag „Schweremessungen" von K. Sellien und R. v. Zwerger bringt erschöpfend die Meßtechnik, Bearbeitung und die Diskussion der gesamten Schweremessungen mit einer sehr eingehenden Behandlungsbeschreibung der Drehwaage. Die „Seismischen Messungen" von G. Tuchel stellen auf dem Gebiete der angewandten Seismik einen der bisher besten Beiträge dar. Neben dem üblichen Bekannten wird aus den reichen Erfahrungen der Praxis recht viel Neues in geordneter Form mitgeteilt. Der Abschnitt „Baugrunduntersuchungen" von A. Ramspeck stellt das neuzeitliche Arbeitsgebiet der dynamischen Bodenuntersuchung dar. Die „Magnetischen Messungen" von M. Rössiger enthalten alles, was der angewandte Geophysiker für seine Meßverfahren mit den üblichen bekannten Instrumenten benötigt. Auch die Deutung ist hinsichtlich der Konstanten und der physikalischen Grundlagen ausreichend. Das Gebiet der „Elektrischen Messungen" ist außer von F. Hallenbach von J. N. Hummel klar und übersichtlich bearbeitet und kurz in seinen Grundlagen dargestellt. Für die „Radioaktiven Meßmethoden" zeichnet H. Israel und W. Lutz (Gamma-Strahlenverfahren). Schließlich gibt H.-J. Schoene in „Temperaturmessungen" den derzeitigen Stand der Temperaturmessungen und ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial wieder.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das vorliegende Taschenbuch eine begrüßenswerte Bereicherung des geophysikalischen Schrifttums darstellt und daß es sich bald beim Praktiker einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen wird. Für den Gebrauch im Felde wäre ein besserer Einband erwünscht, der der sonstigen vorzüglichen Ausstattung durch den Verlag entsprechen würde.

O. Meißer (Freiberg i. Sa., z. Z. Wehrmacht).

Einführung in die Stöchiometrie. Von Paul Nylén und Nils Wigren. 2., vermehrte Auflage. X, 187 Seiten, mit 1 Tabelle. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 6.—.

Das Buch, das schon nach einem Jahr in zweiter Auflage erschienen ist, verdient nach wie vor empfohlen zu werden. Es ist in einigen Abschnitten etwas erweitert worden, unterscheidet sich aber im großen ganzen nicht sehr von der früher bereits besprochenen 1. Auflage. Es enthält jetz 483 Aufgaben aus den verschiedensten Gebieten der Stöchiometrie und der physikalischen Chemie, soweit sie stöchiometrischen Einschlag hat. Die Lösung eines Teils der Aufgaben ist in aller Breite durchgerechnet.

Daß diese Aufgaben nur als Auswahl gedacht sind, und von keinem Studenten alle durchgerechnet werden können, ist selbstverständlich und wird vom Autor im Vorwort, vereinzelten kritischen Äußerungen gegenüber, besonders betont. Man wird sich aber doch die Frage vorlegen dürfen, ob es nicht besser wäre, diese Auswahl dem unerfahrenen Anfänger abzunehmen und das Buch auf eine wesentlich geringere Zahl typischer Beispiele zu beschränken. Weniger wäre hier vielleicht mehr. Der Anfänger hat oft eine, wenn auch unbegründete, so doch verständliche Furcht vor dem Umfang eines Buches.

G. Schmid (Stuttgart).

Taschenbuch des chemischen Bautenschutzes. Von Prof. Dr. Hans Wagner. Mit 2 Beiträgen von Adolf Winkler. Kl.-8°. 2. Auflage. 336 Seiten, mit 44 Abbildungen. (Stuttgart 1943, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 6.—.

Von den verschiedenen, in der letzten Zeit erschienenen Veröffentlichungen über Bautenschutz, die für die Hand des Baupraktikers bestimmt sind, liegt nunmehr von dem handlichen Wagnerschen Taschenbuch die zweite Auflage vor. Wenn auch das allgemein steigende Interesse an den Fragen des Bautenschutzes den Absatz dieses Buches beschleunigt haben wird, so zeigt doch das rasche Erscheinen der Neuausgabe, daß auch der sachliche Inhalt allgemein zustimmende Würdigung gefunden hat.

In seiner Art vollkommen verschieden von den anderen Veröffentlichungen über das Fachgebiet, zeichnet sich auch die neue Auflage durch ebenso reichhaltige, bis zum Neuesten durchgeführte Schrifttumsnachweise, wie vielseitige Darstellung der in diesem Gebiet bedeutsamen Verfahren aus. Die knappe Schilderung ermöglichte die Anführung so vieler Verfahren, daß von einer praktisch vollständigen Übersicht über das Gebiet gesprochen werden kann. Die besondere Eigentümlichkeit in der Darstellung ist durch den Gesichtswinkel des Anstrichfachmannes bedingt, der die einschlägigen Verfahren unparteiisch, aber mit anderen Augen betrachtet, als etwa der Bauingenieur oder der Mann der Bauhilfsmittelindustrie. Diese Schilderung zeigt die Bedeutung mancher Verfahren besonders deutlich, die nicht der allgemeinen Tradition entsprechen, sie wird so als Beleber des Bildes der Bauhilfsstoffe besonders wertvoll.

A. W. Rick (Mehlem a. Rh.).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32 — Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August/September 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch H. Pallmann und H. Erbring:

Jaag, Dr., Betriebschemiker der Seifenfabrik Schnyder & Co., Biel/Schweiz.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, wurde mit dem Kulturverdienstkreuz 1. Klasse von Rumänien ausgezeichnet. Ferner wurde er von der Technischen Hochschule Danzig zum Ehrenbürger ernannt.

Dr. H. P. Kaufmann, o. Prof. für pharmazeutische Chemie an der Universität Münster, wurde in gleicher Eigenschaft an die Universität Berlin berufen.

Dr. phil. habil. J. Schmidt-Thomé, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität Berlin ernannt.

Frankfurt a. M. Der Verwaltungsausschuß der Max-Buchner-Forschungsstiftung hat beschlossen, den Endtermin für die Einreichung der Lösungen des Preisausschreibens „Schaffung von für die Technik geeigneten Dispersoid-Analysen-Methoden" nunmehr unwiderruflich auf den 1. Oktober 1943 festzusetzen.

Graz. Apl. Prof. Dr. O. Dischendorfer, Technische Hochschule Graz, wurde beauftragt, die Chemie in der Fakultät für Bauwesen zu vertreten.

Straßburg. Doz. Dr. rer. nat. habil. F. Weygand wurde zum ao. Prof. in der Medizinischen Fakultät unter Übertragung des Lehrstuhls für Spezialgebiete der Chemie ernannt.

Tübingen. Dr. F. Knoop, o. Prof. für physiol. Chemie, wurde von der Medizin. Fakultät der Universität Würzburg mit der Goldenen Josef-Schneider-Medaille ausgezeichnet.

Wien. Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. A. Eitel, Technische Hochschule Wien, wurde zum Dozenten für organische Chemie ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Unsere

Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK

Vertreter: Ernst Schumann, Reichenberg, Schückerstr. 1

Eile führt oft zur Misshandlung des Materials,

darum werden an die Güte der bei der Herstellung von Kraftwagen verwandten Materialien recht hohe Ansprüche gestellt. Die Lackfabriken verarbeiten für Autolacke vorzugsweise

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe

Typen E 620, E 510 oder andere

zwecks Erzielung einer besonders hohen Widerstandsfähigkeit.

Diese Widerstandsfähigkeit hat sich immer wieder, auch bei anderen Gegenständen, erwiesen.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main)

E. Merck

Dies ist die Unterschrift von Emanuel Merck, der 1827 die Chemische Fabrik gleichen Namens gründete. Dieser Namenszug bürgt für Reinheit und höchste Zuverlässigkeit aller Arzneimittel, Chemikalien und Hilfsstoffe, die aus dem Darmstädter Werk in die Welt hinausgehen.

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert

durch

Praecutan
1941

das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:

Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung:

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie
in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

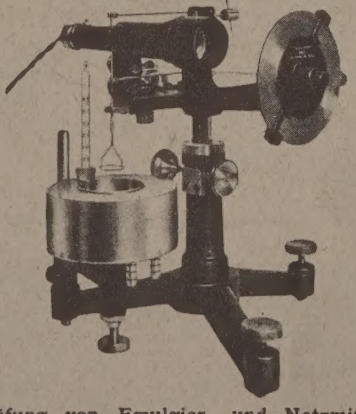
Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

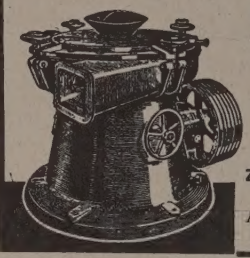
für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H LEIPZIG C 1

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermaßlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN Ing. Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

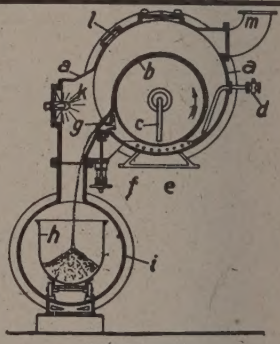
BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie - Laboratorien** unentbehrlich

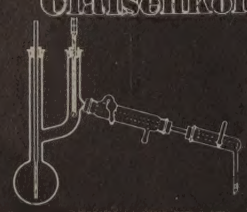


Schema eines Vakuum-Dünnschichttrockners.

JENA^er GLAS

SCHOTT & GEN. JENA

Claisenkolben



nach einheitlichen Gesichtspunkten neu durchkonstruiert:

Beschränkung der Substanzverluste — Kurze Dampfwege — Schonung der Gummistopfen — Lange Hälse — Größere Leistung im Hochvakuum — Weite Kondensationsrohre — Arbeitserleichterung durch passende Kühler, Thermometer, Siedekapillaren — Neue Formen für Normalschliffe — Sonderformen für rasch erstarrende Destillate

Unsere Druckschrift 6800 ist grundlegend für die richtige Verwendung von Claisenkolben

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel